UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE — FACULTÉ DES SCIENCES
DE MARSEILLE

N°56

THÈSES

pour obtenir

le **GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES**

par

Jean PURPAN

Licencié ès-Sciences
Ingénieur
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

Première Thèse :

Application d'une méthode potentiométrique

— **Au dosage par argentimétrie des traces de CN^- en solution**

— **Au dosage automatique d'une atmosphère de cet ION.**

Deuxième Thèse :

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 21 juin 1954 devant la Commission d'examen.

MM. H. CALVET, *Président*
P. ROUARD } *Examinateurs*
A. GUILLEMONAT }

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
GAP

1955

APPLICATION D'UNE MÉTHODE POTENTIOMÉTRIQUE

— Au dosage par argentimétrie des traces de CN^- en solution

— Au dosage automatique d'une atmosphère de cet ION.

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE — FACULTÉ DES SCIENCES
DE MARSEILLE

THÈSES

pour obtenir

le **GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES**

par

Jean PURPAN

Licencié ès-Siences
Ingénieur
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

Première Thèse :

Application d'une méthode potentiométrique

— Au dosage par argentimétrie des traces de CN^- en solution

— Au dosage automatique d'une atmosphère de cet ION.

Deuxième Thèse :

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 21 juin 1954 devant la Commission d'examen.

MM. H. CALVET, *Président*
R. ROUARD } *Examinateurs*
A. GUILLEMONAT }

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
GAP

1955

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

Faculté des Sciences de Marseille

Mort au Champ d'Honneur : M. MARTY
Maître de Conférences de Mathématiques (14 juin 1940)

Professeurs Honoraires : MM. M. CAULLERY, J. PERES, C. PETIT, J. BOSLES, M. KOLLMANN, R. THIRY, A. TIAN.

Doyens et Professeurs Honoraires : MM. A. MARCHAUD, E. TRAYNARD.

Maîtres de Conférences Honoraires : MM. H. BIMAR, D. RICARD.

Doyen : M. P. CHOUX — *Assesseur :* M. P. ROUARD — *Secrétaire Principal* : M. N...

PROFESSEURS :

MM.	L. MARGAILLAN	Chimie Industrielle
	G. CORRO	Géologie et Minéralogie
	P. CHOUX	Botanique Générale
	R. CERIGHELLI	Agronomie Tropicale
	J. VALENSI	Mécanique des Fluides
	P. ROUARD	Physique Générale
	P. DESNUELLE	Chimie Biologique
	M. ABELOOS	Zoologie Générale
	R. MERIGOUX	Physique Industrielle
	P. VINCENSINI	Calcul Différentiel et Intégral
	H. CALVET	Chimie Générale
	P. BENOIT	Physiologie
	Ch. FEHRENBACH	Astronomie
	A. FAVRE	Mécanique de l'Atmosphère
	H. CABANNES	Mécanique Rationnelle
	A. GUILLEMONAT	Chimie M.P.C.

PROFESSEUR A TITRE PERSONNEL :

M.	J. M. PERES	Biologie Animale S.P.C.N.

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

MM.	C. JAUSSERAN	Physique M.P.C.
	R. MOLINIER	Biologie Végétale
	G. CARPENI	Chimie S.P.C.N.
	P. COTTON	Physique P.C.B. - S.P.C.N.
	J. METZGER	Chimie P.C.B.

MAITRES DE CONFERENCES :

MM.	J. TIMON-DAVID	Biologie Animale P.C.B.
	L. FOURES	Mathématiques Générales
Mme	Y. FOURES	Méthodes Mathématiques de la Physique
M.	G. BODIOU	Mathématiques M.P.C. - Physique
Mlle	M. GONTCHAROFF	Biologie Marine

CHARGES DE CONFERENCES :

MM.	C. MALCUIT	Botanique Appliquée
Mme	S. TAXY-FABRE	Géographie Physique et Appliquée
MM.	B. GOUZON	Physiologie
	M. NAUDET	Chimie Analytique
	G. GOUVERNET	Sciences Naturelles
	J. MORIN	Physiologie Générale
	DELPECH	Psychologie
	CHARLIER DE CHILLY	Mathématiques
	J. BRUN	Mathématiques
	METRAL	Mathématiques
	DURAND	Physique
Mlle	GAVINI	Psycho-Physiologie
M.	J. CHOUTEAU	Physiologie Générale

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A Monsieur le Professeur CALVET

Hommage respectueux et reconnaissant.

Monsieur le Professeur H. CALVET ne m'a jamais ménagé ses encouragements et ses conseils. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma très vive gratitude.

Je remercie très respectueusement Monsieur le Professeur P. ROUARD et Monsieur le Professeur A. GUILLEMONAT pour la bienveillance qu'ils m'ont témoignée.

PREMIÈRE PARTIE

MICRODOSAGE POTENTIOMÉTRIQUE DES TRACÉS DE CN^- EN SOLUTION

I. — PRINCIPES GÉNÉRAUX

La réaction d'équilibre d'une électrode métallique avec une solution de ses ions dans laquelle elle est plongée peut être représentée par :

$$M \rightleftarrows M^{n+} + n\theta.$$

Le potentiel de cette électrode à $t = 25°$ C est donné par l'équation de NERNST :

$$E = E_0 + \frac{0{,}05913}{n} \log_{10} Q_M^n$$

n = valence de l'ion métallique.

Q_M = activité de la solution ionique.

E_0 = potentiel normal d'électrode.

ou, en remplaçant l'activité Q_M par la concentration en ions métalliques [M] :

$$E = E_0 + \frac{0{,}05913}{n} \log [M]^n.$$

Dans le cas d'une électrode d'Ag plongeant dans une solution d'ions Ag^+ :

$$\boxed{E = 0{,}80 + 0{,}05913 \log [Ag^+]} \qquad (I)$$

Soit dès lors une solution d'ions CN^-, de titre inconnu, à laquelle on ajoute une solution titrée d'ions Ag^+.

(I) nous montre que la mesure du potentiel de l'électrode d'argent, par rapport à n'importe quelle électrode de référence, nous permet de suivre les variations de $[Ag^+]$ dans la solution tout au long de la réaction.

Au début, la quasi totalité des ions Ag^+ introduits disparaissent pour donner l'ion $Ag(CN)_2^-$ peu dissocié :

$$2CN^- + Ag^+ \rightarrow Ag(CN)_2^- \qquad (II)$$

on a ensuite précipitation de l'Argentocyanure d'Argent :

$$Ag(CN)^- + Ag^+ \rightarrow [Ag(CN)_2]\,Ag \qquad (III)$$

avec :

$$\frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN_2^-]} = 10^{-21} = K \qquad (II')$$

$$[Ag(CN)_2^-][Ag^+] = 10^{-11,4} = S \qquad (III') \quad (23)$$

Ces deux réactions ont été étudiées en détail et discutées abondamment dans le cas de solutions assez concentrées (8), (19), (24) et dans la plupart de ces cas (III) seule a été retenue pour le dosage précis des ions CN^-.

En effet, en milieu concentré (II) présente un saut de potentiel 0,5 à 1 % trop tôt, ceci étant dû au fait que :

$$[Ag(CN)_2]\,Ag$$

commence à précipiter avant la fin de la réaction (II).

Ainsi, supposons par exemple la solution de CN^- initiale 0,2N lorsque le point d'équivalence de (II) est atteint :

$$[Ag(CN)_2^-] = 0{,}1$$

$$[CN^-] = 2[Ag^+]$$

et (II') donne : $4[Ag^+]^3 = 10^{-22} \qquad [Ag^+] = 10^{-7,5}$

or, (III) commence à se produire lorsque :

$$[Ag^+] = \frac{10^{-11,4}}{[Ag(CN)_2^-]}$$

et au point d'équivalence de (II) $[Ag^+]$ doit être :

$$[Ag^+] = 10^{-10,4}$$

Cependant lorsque la concentration initiale X en CN^- de la solution diminue, cet écart diminue pour devenir nul lorsque la concentration en Ag^+ lors du point d'équivalence de (II) est égale à celle imposée par le produit de solubilité S de (III), c'est-à-dire lorsque :

$$\frac{10^{-7}}{2}\sqrt[3]{X} = \frac{2 \times 10^{-11,4}}{X}$$

soit : $X = 2{,}8 \times 10^{-4,4}$

ou : $X = 10^{-4}$ N très sensiblement.

Le but de cette étude sera donc d'appliquer la mise en évidence potentiométrique de l'ion complexe :

$$Ag(CN)_2^-$$

au microdosage du groupement CN^- en solution. Ce dosage présenterait, en effet, les avantages suivants :

1° grande sensibilité, vu la faible valeur de K, nous permettant de descendre à des concentrations pour lesquelles $[Ag(CN)_2]Ag$ ne précipite plus;

2° peu d'interférences possibles, les seules à craindre seraient théoriquement celles provenant de radicaux donnant soit avec CN^-, soit avec Ag^+ des complexes plus stables que l'ion $Ag(CN_2)^-$ soit des précipités de très faibles produits de solubilité. On sait que ceux-ci ne sont pas nombreux.

Les relations :

$$\frac{[Cu^+][CN^-]^4}{[Cu(CN)_4^{=}]^1} = 5 \times 10^{-23}$$

$$\frac{[Hg^{++}][CN^-]^4}{[Hg(CN)_4^{=}]} = 4 \times 10^{-42}$$

montrent que d'autres dosages potentiométriques pourraient être imaginés avec, semblerait-il, l'avantage sur le précédent de pouvoir disposer d'une constante de dissociation encore plus faible. Ce serait :

a) Titration du CN^- par un sel de Cu, électrode de Cu.
b) Titration par un sel mercurique, électrode de mercure.

Ces deux déterminations ont été réalisées (titration par un sel de Cu : 27, 28, 33, 34; par Hg^{++} : 29, 30, 31).

La méthode envisagée présente sur celles-ci les avantages suivants :

— formation d'un complexe bien défini;
— réaction possible dans un large domaine de pH;
— facilité d'obtention d'une électrode d'argent pur solide relativement difficilement oxydable.

Par ailleurs, la méthode *b* se heurte aux difficultés particulières suivantes :

— la titration à l'aide de Cl_2Hg est difficile du fait que l'électrode au calomel n'est pas stable dans les solutions d'ions Hg^{++} par suite de la réaction :

$$HgCl_2 + Hg \rightarrow Hg_2Cl_2 \qquad (36)\ (37)$$

— le potentiel de l'électrode de mercure s'établit très lentement.

II. — BIBLIOGRAPHIE

— Liebig (3) utilise le premier la formation d'un louche dû au cyanure d'argent (III) pour le dosage de CN^-. La méthode était sujette à erreur dans les solutions alcalines (16), (35) et ammoniacales (17), (2).

— Denigès (4) base sa méthode sur le trouble dû à l'iodure d'argent en présence d'ammoniaque. Celle-ci donne de bons résultats en présence d'un gros excès d'ammoniaque (17), (7), (2), (5).

— W. D. Treadwell (7) applique le premier la méthode de Liebig à la titration potentiométrique de CN^- en présence de SCN^-.

— Plus tard Muller et Lauterbach (8), puis Clark (9) et Wick (2) firent une étude plus poussée de la réaction. Ils trouvent avec une électrode d'argent comme indicatrice, deux sautes brusques de potentiel. Le premier changement avait lieu à la fin de la première réaction (II). Le point de variation maxima de la force électromotrice coïncidant avec l'apparition du louche, la deuxième variation ayant lieu après la précipitation totale de $Ag_2(CN)_2$ à la fin de la réaction (III). Le deuxième point d'inflexion correspondait exactement à une quantité double de NO_3Ag du premier. Muller et Lauterbach ont étudié, de plus, l'effet de la présence d'halogénures sur la courbe de titration électrométrique. Ils en déduisirent que les halogènes pouvaient être déterminés de cette façon en présence de cyanure.

— Read et Read (10) modifièrent la méthode précédente en utilisant des électrodes de Tungstène et de Platine. Ils trouvèrent qu'aux alentours du point d'équivalence de la réaction (III) le potentiel d'un tel système accusait un léger accroissement suivant d'une brusque diminution au point d'équivalence. Les auteurs ne donnent aucune explication à ce phénomène.

A la suite des essais, ils préconisent par ailleurs l'emploi de diphénylcarbazone comme indicateur interne de cette réaction (changement de coloration du violet au bleu à l'équivalence).

— Grégory et Hugan (11) utilisèrent la méthode de Cavanagh (12). Dans celle-ci la f.e.m. au point d'équivalence est opposée à une f.e.m. égale. Le point d'équivalence est alors indiqué par le zéro du galvanomètre en série dans le circuit. Ils appliquèrent cette méthode à la détermination rapide du CN^- dans les bains d'électrolyse en remplaçant l'électrode de référence de quinhydrone de Cavanagh par une électrode au calomel. Celle-ci leur permit d'obtenir les points d'équivalence des réactions (II) et (III) par l'obtention de deux zéros successifs du galvanomètre par mise en circuit d'une f.e.m. additionnelle.

Les auteurs ont trouvé la méthode beaucoup plus accessible et commode que la méthode de Liebig (sensibilité très supérieure à 0,03 cc de NO_3Ag 0,2 N) et étudièrent en outre l'influence des impuretés possibles : chlorures, bases, cuivre, mercure, zinc, sulfocyanure.

— Latinen, Jennings et Parks (13) ont étudié ampérométriquement la titration des cyanures avec NO_3Ag en solution 0,1 de NaOH. Ils ont utilisé comme électrode de référence une électrode mercure/Iodure Mercurique/Iodure de potassium et obtiennent ainsi le point d'équivalence de II.

La méthode est précise à 0,2 % pour des concentrations de CN^- comprises entre 0.1 et 0,001 M. Pour des concentrations inférieures la précision décroît, mais une solution de 4×10^{-5} M de CN^- peut être titrée avec une précision de 2 à 3 %, et il est possible de trouver un « end point » pour une concentration de 8×10^{-6} M.

Les résultats sont justes à 0,5 % près en présence d'une quantité 50 fois supérieure de chlorure, de bromure et dans des solutions normales d'hydroxyde, de nitrate ou sulfate.

III. — ÉTUDE THÉORIQUE

Les calculs théoriques qui suivent ont pour but de préciser :

— la position du point d'inflexion par rapport au point d'équivalence de II. Il faut que le premier soit assimilable au second pour que le dosage soit valable;

— la tangente au point d'inflexion : calcul qui nous permettra, du moins théoriquement, d'en connaître la sensibilité.

Auparavant nous pouvons remarquer que la précipitation d'argentocyanure d'argent se produira au point d'équivalence de (III) lorsque :

$$[Ag(CN)^-][Ag^+] = 10^{-11,4}$$

avec :

$$[Ag(CN)_2^-] = [Ag^+].$$

La précipitation ne se produira donc que si :

$$[Ag^+] > \sqrt{10^{-11,4}} \# 1,5 \times 10^{-6}$$

c'est-à-dire que si $[CN^-]$ initiale X est telle que :

$$X \geqslant 1,3 \times 10^{-6}.$$

Dans la plupart des cas qui nous occuperont, nous ne décélerons donc pas de précipitation lors du point d'équivalence de (III). Il faudra pour obtenir une telle précipitation accroître dans des proportions convenables $[Ag^+]$ dans la solution. De sorte que nous ne considérerons jamais dans ce qui va suivre le point d'équivalence de (III).

A. — Calcul du point d'inflexion.

La réaction (II) s'écrit :

$$2CN^- + Ag^+ \rightarrow (CN)_2Ag^-$$

soit $X = 2b$ la concentration en CN^- au début de la réaction, soit, en se conformant au schéma ci-dessus :

$$2b \Big| \qquad \rightarrow 0.$$

Ajoutons y molécule de Ag^+ dans la solution, on obtient :

$$2x \Big| \; y - b + x \rightarrow b - x$$

où x est la concentration en CN^- à cet instant. (II') s'écrit alors :

$$\frac{4x^2(y - b + x)}{b - x} = K \qquad (1)$$

et le potentiel d'une électrode d'argent plongée dans la solution est :

$$E = 0{,}80 + 0{,}059 \log (y - b + x) \qquad (2)$$

expression générale du potentiel pour un point quelconque de la courbe de titration.

D'où :

$$\frac{dE}{dy} = \frac{0{,}059}{y - b + x}\left(1 + \frac{dx}{dy}\right) \qquad (3)$$

et :

$$\frac{d^2E}{dy^2} = \frac{-0{,}059}{(y - b + x)^2}\left(1 + \frac{dx}{dy}\right)^2 + \frac{0{,}059}{y - b + x}\frac{d^2x}{dy^2}$$

$$\frac{d^2E}{dy^2} = \frac{0{,}059}{y - b + x}\left(\frac{d^2x}{dy^2} - \frac{\left(1 + \frac{dx}{dy}\right)^2}{y - b - x}\right) \qquad (4)$$

Le point d'inflexion est déterminé par :

$$\frac{d^2E}{dy^2} = 0$$

ou :

$$\frac{1}{y - b + x}\left(\frac{d^2x}{dy^2} - \frac{\left(1 + \frac{dx}{dy}\right)^2}{y - b + x}\right) \qquad (5)$$

dans laquelle les valeurs de $\frac{dx}{dy}$ et $\frac{d^2x}{dy^2}$ sont déterminées en différenciant (1), soit :

$$\frac{dx}{dy} = \frac{-4x^2}{12x^2 + 8xy - 8bx + K}$$

or, comme d'après la même relation :

$$y = \frac{-4x^3 + 4bx^2 - \mathrm{K}x + \mathrm{K}b}{4x^2}$$

$$\frac{dx}{dy} = \frac{-4x^3}{4x^3 - \mathrm{K}x + 2\mathrm{K}b} = \mathrm{I}.$$

De même :

$$\frac{d^2x}{dy^2} = \frac{d\mathrm{I}}{dx} \times \frac{dx}{dy} = -\frac{32\mathrm{K}x^5(x-3b)}{(4x^3 - \mathrm{K}x + 2\mathrm{K}b)^3}$$

En portant ces valeurs dans (5) :

$$\frac{-32\mathrm{K}x^2(x-3b)}{(4x^3 - \mathrm{K}x + 2\mathrm{K}b)^3} - \frac{2\mathrm{K}b - \mathrm{K}x}{(4x^3 - \mathrm{K}x + 2\mathrm{K}b)^2(y - b + x)} = 0,$$

équation vérifiée si :

$$8x^3(3b-x)(b-x) - (2b-x)^2(4x^3 - \mathrm{K}x + 2\mathrm{K}b) = 0$$

ou encore si :

$$\mathrm{A} = 8\mathrm{K}b^3 - 12\mathrm{K}b^2x + 6\mathrm{K}b^2x - (8b^2 + \mathrm{K})x^3 = 0 \qquad (6)$$

La valeur de x correspondant au point d'inflexion est donc donnée par une équation du 3e degré que l'on peut résoudre par approximations successives.

Supposons ainsi par exemple que $2b = 10^{-5}$:

$$\mathrm{A} = 2 \cdot 10^{26} \times 8 - 3 \cdot 10^{10} \times 2 + 3 \cdot 10^5 \times -1 = 0$$

$$\frac{d\mathrm{A}}{dx} = 6 \cdot 10^{26}x^2 - 6 \cdot 10^{10}x + 3 \cdot 10^5 = 0$$

Au voisinage de $x = 0$, $\frac{d\mathrm{A}}{dx} > 0$, la fonction $\mathrm{A}(x)$ est donc croissante.

Pour :

$$x = 10^{-9}, \quad \mathrm{A} < 0$$
$$x = 10^{-8}, \quad \mathrm{A} > 0$$

La racine réelle de A est donc telle que :

$$10^{-9} < x_1 < 10^{-8}$$

La répétition du même raisonnement nous montrerait que cette racine est très voisine de 2×10^{-9} d'où :

$$y = (b-x)\left(1 + \frac{\mathrm{K}}{4x^2}\right) = (b - 2 \times 10^{-9})(1 + 0{,}69 \times 10^{-4})$$

$$y = b - 1{,}7 \times 10^{-9}.$$

Pour cette concentration particulière en CN^-, le point d'inflexion se produit donc environ 2×10^{-9} mol. trop tôt, erreur négligeable.

Le même calcul fait pour d'autres volumes de $2b$ montrerait que l'erreur ainsi commise n'excède jamais $\frac{1}{1.000}$.

Pour les dilutions envisagées le point d'inflexion de la courbe de neutralisation peut donc être assimilé au point d'équivalence.

B. — **Tangente au point d'équivalence.**

Elle est donnée par :

$$\frac{dE}{dy} = \frac{0{,}059}{y - b + x}\left(1 + \frac{dx}{dy}\right)$$

Au point d'équivalence $y = b$,

$$\frac{dE}{dy} = \frac{0{,}059}{x} \cdot \frac{(8x^2 + K)}{(12x^2 + K)} \qquad (7)$$

or, comme $4x^3 K(b - x)$ et que x est petit par rapport à b :

$$x^3 = \frac{Kb}{4}$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{Kb}{4}}$$

Cette valeur de x portée dans (7) nous donne $\frac{dE}{dy}$ au point d'équivalence.

La quantité intéressante à connaître est $\frac{dE}{dn}$ où $n =$ nombre de cc de la solution titrante de NO_3Ag ajoutés.

Si nous acomplissons le dosage dans 20 cc d'une solution $2b$ normale de CN^- nous utilisons une solution de NO_3Ag de titre tel que le virage se produise toujours vers la graduation 1 cc d'une microburette (c'est-à-dire d'un titre T # 20 b) :

$$\frac{dE}{dn} = \frac{dE}{dy} \times 10^{-3}\,T$$

d'où le tableau I.

TABLEAU I

$X = 2b = [CN^-]$ initiale	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}
$[CN^-]$ initiale en γ/cc	26 γ/cc	2.6 γ/cc	0.26 γ/cc	0.026 γ/cc	0.0026 γ/cc	0.00026 γ/cc
Titre T du No_3Ag utilisé (en normalités)	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
$\frac{dE}{dy}$	$7{,}8 \times 10^6$	$1{,}7 \times 10^7$	$3{,}6 \times 10^7$	$7{,}9 \times 10^7$	$1{,}7 \times 10^8$	$3{,}6 \times 10^8$
$\frac{dE}{dn} = \frac{dE}{dy} \frac{T}{1.000}$	78.000mv/cc	17.000mv/cc	3.600 mv/cc	790 mv/cc	170 mv/cc	36 mv/cc

Les dosages étant faits à la microburette à 0,01 cc près, ce tableau montre que la limite théorique de sensibilité de la méthode s'établit aux alentours d'une concentration en CN^- de départ de 10^{-8} N. Nos moyens devraient pouvoir encore nous permettre de déceler le point d'inflexion correspondant à une telle concentration.

On peut compléter le tableau I par le tableau II des potentiels d'inflexion pour les diverses valeurs de X.

Ces valeurs sont déduites de la valeur de $[Ag^+]$ à l'équilibre :

$$[Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{K}{4}}\,[Ag(CN)_2^-]$$

$$= \sqrt[3]{\frac{10^{-21}}{4}}\,[Ag(CN)_2^-] = \sqrt[3]{\frac{10^{-21}}{4}\,\frac{X}{2}}$$

soit :

$$\boxed{[Ag^+] = \frac{10^{-7}}{2}\sqrt[3]{X}} \qquad \text{(IV)}$$

et de I.

En opposant la f.e.m. E de l'électrode d'Argent à celle d'une électrode au calomel à ClK saturé dont le potentiel est:

$$E' = 0{,}250 + 0{,}00065\,(t - 18)$$

(t = température centigrade),

soit à 25° :

$$E' = 0{,}254v,$$

on observe la f.e.m. $E_1 = E' - E = 0{,}254v - E$.

TABLEAU II

$X = 2b = [CN^-]$ initiale	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}
$[Ag^+]$ à l'équivalence	5×10^{-9}	$2{,}32 \times 10^{-9}$	$1{,}08 \times 10^{-9}$	5×10^{-10}	$2{,}32 \times 10^{-10}$	$1{,}08 \times 10^{-10}$
E millivolts	320	300	280	260	240	220
$E_1 = E' - E$ millivolts	— 70	— 50	— 30	— 10	+ 10	+ 30

IV. — MODE OPÉRATOIRE

A. — Appareillage utilisé.

Electrodes

L'électrode d'Argent employée est constituée par un simple fil d'Argent purifié par électrolyse et recuit sous vide. Il est indispensable d'utiliser à cet usage un argent très pur sous peine d'obtenir des potentiels instables, dépendant de la hauteur d'électrode immergée (par suite des impuretés occluses), et par conséquent des résultats susceptibles d'erreur et s'éloignant, en tous cas, des résultats théoriques.

Cette électrode d'Argent est traitée, avant usage, conformément aux indications de Clark (9) par NO^3H auquel on ajoute un peu de nitrite de Na, jusqu'à apparition d'un dégagement gazeux assez abondant sur l'électrode. Entre chaque mesure, l'électrode doit être nettoyée et subir le même traitement sous peine d'obtention de potentiels faux d'autant plus que l'on opère en milieu alcalin et que la solution contiendra plus d'impuretés I^-, Br^-, S^{--}.

Electrode au calomel

On a trouvé indispensable d'utiliser pour ce dosage une électrode au calomel sans écoulement à forte résistance interne. Les vagues de potentiels obtenues avec une électrode courante analogue à celle de Muller (25) ou de celle de Hahn et Weiller (6) à faible résistance intérieure ne nous ont donné, en effet, que des résultats médiocres et difficilement reproductibles aux fortes dilutions. Ceci peut provenir d'un phénomène de polarisation de l'électrode d'Argent et d'une formation parasite de ClAg difficilement soluble à la surface de l'électrode d'Argent.

L'électrode au calomel nous a été fournie par les Etablissements Brewer. Elle est constituée par un tube de verre à l'extrémité duquel est ménagé un microcapillaire d'un dia-

mètre inférieur à 1 micron. Dans ce tube tenant lieu de pont de liaison est introduite la solution de KCl saturée et un élément au calomel. L'ensemble est scellé à la lampe.

Cette électrode remarquable par sa commodité d'emploi présente l'avantage d'une diffusion de ClK à travers le microcapillaire pratiquement inappréciable. Elle ne peut être mise en évidence par un titrage de l'eau distillée dans laquelle on la plonge 24 heures.

Elle peut être utilisée entre 0° et 40° C et leur résistance est de l'ordre de 2 mégohms.

On la conserve de préférence dans de l'eau distillée légèrement chlorhydrique.

Liqueurs de titration

Le PH de la liqueur contenant le CN^- à doser doit être basique aux environs de 9.

La concentration de la solution titrante de nitrate d'Argent doit être prise, pour avoir la meilleure précision possible, à une normalité de 10 à 20 fois plus forte que le titre envisagé approximativement pour le CN^-.

Circuit potentiométrique

Le circuit de mesure de la force électromotrice de la pile ainsi constituée comprend :

— un potentiomètre à décades AOIP, type P 12 permettant de mesurer des forces électro-motrices avec une précision de 100 microvolt. Le tarage de la force électromotrice d'opposition utilisée est effectuée à l'aide d'un élément Weston.

— un galvanoscope AOIP G 7.5 de résistance interne 1170 ohms et de sensibilité, $2{,}4 \times 10^{-9}$ A/mm. Un galvanomètre très sensible est, en effet, nécessaire ici par suite de la très forte valeur de la résistance interne de la cellule de dosage. Pour cette raison encore, la résistance intérieure d'un tel galvanomètre n'intervient pratiquement pas et pour être choisie assez forte.

Le galvanoscope ci-dessus nous permet d'apprécier facilement le 1/2 millivolt, valeur suffisante et dans la plupart des cas du même ordre que les erreurs d'expérience dues à l'ins-

labilité et à la dérive lente du spot lors du dosage de solutions très diluées.

Le circuit potentiométrique est par ailleurs absolument classique et ne nécessite pas une plus ample description.

B. — Mode opératoire.

La titration est faite dans un cristallisoir de 25 cc environ contenant de 10 à 20 cc de solution, agitée mécaniquement et sans brutalité par un mince fil de verre recourbé.

Le bec de la burette graduée en 1/200 de cc était spécialement effilé en vue de diminuer l'encombrement de l'ensemble. La sensibilité de la méthode n'a, mises à part ces dispositions, jamais nécessité un appareillage micropotentiométrique fragile et spécial quoiqu'il soit toujours possible d'en utiliser un.

On détermine la d.d.p.E entre les deux électrodes pour chaque addition de NO_3Ag et après stabilisation du spot. Celles-ci peuvent être assez importantes au début et en fin de réaction, mais doivent, par contre, être les plus faibles possibles aux alentours du point d'équivalence.

On trace la courbe $E = f$ (nb . n de cc de NO_3Ag ajoutés) et, pour préciser le point d'inflexion, la courbe $\frac{dE}{dn}$. Le maximum de cette dernière tracée graphiquement détermine le point d'équivalence.

Précautions.

Il est évident que l'on obtiendra le maximum de précision et des résultats conformes à la théorie à la condition que le volume de liquide de la solution varie le moins possible pendant la titration. Il faudra donc se placer dans des conditions telles que l'on obtienne le point d'équivalence avec le moins possible de réactif titrant compatible avec la précision cherchée (1 cc par exemple si on utilise une burette graduée au 1/200 de cc).

La solution à doser doit être agitée, mais sans excès. Il faut éviter l'apparition de remous et la formation de bulles sur

l'électrode d'argent. La surface de la solution doit demeurer calme pour éviter une oscillation du spot du galvanomètre. Il n'est pas nécessaire, dans ces conditions, de couper l'agitation lors de chaque mesure.

Après chaque addition de NO_3Ag, le potentiel met d'autant plus longtemps à se stabiliser que les solutions sont plus diluées et que l'on est plus voisin du point d'équivalence. Ce délai peut atteindre 10-15 minutes pour des solutions 10^{-7} N au voisinage du point d'équivalence.

Pour éviter toute polarisation des électrodes, il faut prendre soin de ne faire passer aucun courant dans la cellule de mesure, c'est-à-dire de maintenir constamment le galvanomètre au zéro.

Les solutions de NO_3Ag jusqu'à 10^{-3} N sont stables en milieu légèrement nitrique. Leur titre varie assez peu avec le temps à l'abri de la lumière. Les solutions plus diluées ont été faites au moment de l'emploi à partir de solutions concentrées.

C. — **Résultats.**

On a préparé par pesée une solution de CNK N/100 environ que l'on a étalonnée par la méthode de Deniges.

Les résultats ont été les suivants :

Nb de cc de solution de CNK	Nb de cc de NO_3Ag nécessaire au louche	Titre de la solution de CNK
5	0,455	0,0090
5	0,45	0,0091
10	0,905	0,00905
10	0,910	0,0091

ce qui nous a donné 0,0091 N pour titre moyen de la solution. Celle-ci a été conservée en milieu alcalin N/100 environ. Un deuxième étalonnage à quelques jours d'intervalle n'a pas fait ressortir de changement de titre.

Cette solution étalon diluée 1.000, 10.000, 100.000 fois (prise d'essai de 10 cc) a été dosée par la méthode ci-dessus et à l'aide d'une solution de NO_3Ag exactement 0,1025 N diluée dans les mêmes proportions.

Le PH de la solution à doser était ajusté avant la titration aux alentours de 10.

Les résultats sont représentés tableau III.

Geux-ci montrent que :

— le dosage de CN^- par cette méthode potentiométrique permet de doser facilement jusqu'à des concentrations inférieures à 0,01 γ/cc de CN^- dans 10 cc de solution;

— le potentiel d'équivalence trouvé expérimentalement correspond bien aux potentiels théoriques donnés tableau II.

Ce résultat fondamental vérifié au cours de nombreuses expériences permet :

— de préciser mieux encore le point d'équivalence de la réaction et de se passer dans des essais rapide du tracé de la courbe dérivée;

— d'utiliser aussi bien, dans des titrations de ce genre, la méthode au « null point » de Cavanagh (12);

— d'affirmer que l'ion complexe $Ag(CN)_2^-$ est stable en solution alcaline.

Par ailleurs, il sera possible, dans le cas des concentrations très faibles (inférieures à 0,01 γ/cc) pour lesquelles la pente de la courbe devient peu importante au point d'équivalence et la détermination précise de ce point incertaine, d'utiliser la méthode dite « secantielle » utilisée par Ponselle (22) dérivée de la méthode de R. Lévy (38), (43-44). Cette méthode est représentée en fait par les courbes 5 et 4. Elle consiste à doser une première fois la solution de CN^- comme précédemment et de recommencer le dosage, les solutions de NO_3Ag et de CN^- étant diluées dans les mêmes proportions.

Le point d'intersection des deux courbes correspond au point d'inflexion théorique de la réaction et détermine ainsi de façon précise le point d'équivalence avec une erreur négligeable.

TABLEAU III

Titre de la solution de CNK dosée	Concentration en γ/cc en CN^-	Nb de cc de NO_3Ag versés par équivalent	Titre du NO_3Ag	Titre trouvé du CNK	Erreur	Planche
$0{,}91 \times 10^{-5}$ N Vol. total : 10 cc	0,41 γ	0,88	$0{,}1025 \times 10^{-3}$ N	$0{,}902 \times 10^{-5}$ N	— 1 %	1
$0{,}91 \times 10^{-6}$ N Vol. total : 10 cc	0,041 γ	0,87	$0{,}1025 \times 10^{-4}$ N	$0{,}891 \times 10^{-5}$ N	— 2 %	2
$0{,}91 \times 10^{-6}$ N Vol. total : 50 cc 40 cc	0,008 γ 0,01 γ	0,88 0,875	$0{,}1025 \times 10^{-4}$ N	$0{,}902 \times 10^{-5}$ N $0{,}895 \times 10^{-5}$ N	— 1 % — 1,5 %	3 (I) 3 (II)

V. — EFFET DES IONS ÉTRANGERS

Les ions étrangers pouvant interférer dans le dosage ci-dessus seront évidemment ceux qui donnent soit avec CN^- soit avec Ag^+ des complexes très stables ou des précipités très insolubles qui commencent à se former avant le point d'équivalence de (II).

Les ions à considérer sont donc :

S^{--}	composé formé	$Ag_2S \downarrow$	prod. de solubil. $P = 1{,}6 \times 10^{-49}$
I^-	»	$IAg \downarrow$	» $S_1 = 10^{-16}$
Br^-	»	$BrAg \downarrow$	» $S_2 = 4 \times 10^{-13}$
Cl^-	»	$ClAg \downarrow$	» $S_3 = 1{,}5 \times 10^{-10}$
Cu^+	»	$Cu(CN)_4^{3-}$	const. de dissociat. $K = 5 \times 10^{-28}$
Hg^{++}	»	$Hg(CN)_4^{3-}$	» $K = 4 \times 10^{-42}$
Ni^{++}	»	$Ni(CN)_4^{2-}$	» $K = 10^{-22}$

1° S^-

On a étudié en détail le dosage des ions S^- par Ag^+.

En effet :

— S^- constitue la cause d'erreur principale dans le dosage de CN^-, vu la faiblesse du produit de solubilité P.

— les données concernant la solubilité de Ag_2S ne sont pas concordantes. On peut en juger par le tableau suivant :

Solubilité de Ag_2S en mol/litre	Auteur	Date
$8{,}70 \times 10^{-15}$	Bernfeld	1818
$4{,}37 \times 10^{-15}$	Lucas	1904
$1{,}16 \times 10^{-14}$	Knox	1906
$7{,}60 \times 10^{-15}$	Jellinek-Czervinski	1922
$0{,}55 \times 10^{-6}$	Heigel	1907
$0{,}8 \times 10^{-6}$	Biltz	1907

Par contre tous les auteurs donnent des valeurs voisines du produit de solubilité qui varie entre 10^{-49} et 10^{-52} et qu'on peut prendre égal, par exemple, avec KOLTHOFF à :

$$1{,}6 \times 10^{-49}.$$

Si la solubilité s de Ag_2S était donnée conformément à la théorie $[Ag^+]$ dans une solution du précipité devrait être donnée par :

$$\frac{[Ag^+]^3}{2} = 1{,}6 \times 10^{-49}$$

soit :

$$[Ag^+] = 6{,}8 \times 16^{-17}$$

et :

$$s = \frac{[Ag^+]}{2} = 3{,}4 \times 10^{-17}$$

valeur faible par rapport au premier groupe de valeurs du tableau ci-dessus.

Cette divergence peut s'expliquer par le fait que les sulfures s'hydrolysent en solution.

En effet, on sait que SH_2 dissous dans l'eau donne lieu à deux équilibres :

$$SH_2 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + SH^-$$

$$\text{avec } K_1 = \frac{[H_3O^+][SH^-]}{[SH_2]} = 10^{-7}$$

$$SH^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + S^{--}$$

$$\text{avec } K_2 = \frac{[H_3O^+][S^{--}]}{[SH^-]} = 10^{-15}$$

L'hydrolyse d'un sulfure peut donc se représenter par :

$$S^{--} + H_2O \rightleftarrows SH^- + OH^-$$

$$\text{avec } K'_1 = \frac{[SH^-][OH^-]}{[S^{--}]} = \frac{10^{-14}}{10^{-15}} = 10$$

$$SH^- + H_2O \rightleftarrows SH_2 + OH^-$$

$$\text{avec } K'_2 = \frac{[SH_2][OH^-]}{[SH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-7}} = 10^{-7}$$

soit :

P le produit de solubilité de Ag_2S :

$$P = [Ag^+]^2\,[S^{--}]$$

s sa solubilité.

Si on négligeait l'hydrolyse on aurait comme ci-dessus :

$$[Ag^+] = 2s \qquad [S^{--}] = s$$

d'où :

$$P = 2s^3$$

et :

$$s = \sqrt[3]{\frac{P}{2}}.$$

Désignons par C la concentration totale en soufre dans la solution :

$$C = s = [S^{--}] + [SH^-] + [SH_2]$$

on déduit des égalités précédentes :

$$C = [S^{--}]\left(1 + \frac{10}{[OH^-]} + \frac{10^{-6}}{[OH^-]^2}\right)$$

d'où :

$$[S^{--}] = s\left(\frac{1}{1 + \frac{10}{[OH^-]} + \frac{10^{-6}}{[OH^-]^2}}\right)$$

$$P = 2s^3\left(\frac{1}{1 + \frac{10}{[OH^-]} + \frac{10^{-6}}{[OH^-]^2}}\right)$$

Cette relation, trouvée par Van Rysselberghe et Gropp (55), montre que la valeur donnée du produit de solubilité P doit, en réalité être multipliée dans le calcul de s par le facteur de correction :

$$A = 1 + \frac{10}{[OH^-]} + \frac{10^{-6}}{[OH^-]^2}$$

soit :

$$P_1 = PA$$

et :

$$s = \sqrt[3]{\frac{P_1}{2}}$$

Le sulfure d'Ag étant très insoluble, la contribution du solvant à $[OH^-]$ sera prédominant. Ainsi :

— *En milieu neutre :*

$$[OH^-] = 10^{-7}$$

$$A = 2 \times 10^8 \qquad P_1 = 4 \times 10^{-41}$$

$$s = 2{,}7 \times 10^{-14}$$

valeur comparable à celle trouvée par KNOX.

— *En milieu sodique* $\frac{N}{10}$:

$$[OH^-] = 10^{-1}$$

$$A = 101\ S \qquad P_1 = 2 \times 10^{-47}$$

$$s = 2{,}15 \times 10^{-16}$$

qui devrait correspondre, en principe, à une $[Ag^+]$ à l'équivalence de $4{,}3 \times 10^{-16}$ et à un d.d.p. de :

$$E = 0{,}25\ [0{,}80 + 0{,}06 \log (4{,}3 \cdot 10^{-16})]$$

$$E = 0{,}360 \text{ volts.}$$

— *En milieu borique saturé de* pH = 5 :

$$[OH^-] = 10^{-9}$$

$$A = 10^{10} \qquad P_1 = 2 \times 10^{39}$$

$$s = 10^{-13}$$

qui devrait correspondre à une d.d.p. entre électrode :

$$E = 0{,}25 - [0{,}80 + 0{,}06 \log (10^{-13})]$$

$$E = 0{,}230 \text{ v.}$$

Nous avons effectué des dosages comparés de SNa_2 avec NO_3Ag à divers P_H. Le mode opératoire, analogue à celui utilisé dans le cas de CN^- nous a donné les résultats représentés tableau IV.

Ce tableau et les courbes jointes (planches 4 et 5) montrent qu'il est possible de doser des quantités infinitésimales de S^{--} avec une très bonne précision par la méthode indiquée.

— La précision est supérieure dans le cas de la titration en milieu basique.

— Le potentiel d'équivalence ne correspond, dans aucun cas, au potentiel théorique. Il est toujours très inférieur et varie dans d'assez fortes proportions d'un essai à l'autre. Ceci semble dû à la formation d'un dépôt de sulfure d'Argent qui colmate l'électrode en solution même très diluée, ainsi que, en milieu fortement basique, à la formation d'une couche superficielle de Ag(OH) qui tendent à abaisser le potentiel d'équilibre de l'électrode.

En effet, le potentiel normal de :

$$2Ag + SH^- + OH^- \rightleftarrows Ag_2S + H_2O + 2\theta = -0{,}67 \text{ v}$$

$$2Ag + 2OH \rightleftarrows Ag_2O + H_2O + 2\theta = -0{,}35 \text{ v.}$$

TABLEAU IV

PH de la solution de S^-	Titre de la solution de S^- utilisée	Prise d'essai de	diluée dans	Conc. en γ/cc de S^-	Nb de cc de NO_3Ag 0,00098 N pour équivalence	Titre trouvé	Erreur	Potentiel d'équivalence
5 (BO_3H_3 saturé)	0,00695 N	2 cc	20 cc	10/cc	2,78	0,00690 N	−1%	−190 mv
	»	2 cc	200 cc	1/cc	2,95 2,80	0,0073 N 0,00695 N	+5% —	+180 mv +150 mv
12,9 (Milieu NaOH $\frac{N}{10}$)	»	»	20 cc	10/cc	2,82	0,0070	−1%	+ 50 mv
	»	»	200 cc	1/cc	2,82 NO_3Ag 0,000098 N	0,0070	−1%	+ 60 mv
4,55 (BO_3H_3 saturé) (planche 6)	0,0000078 N	2 cc	20 cc	0,013	3,26	0,0000082 N	+6%	+170 mv
12,3 (NaOH $\frac{N}{10}$) (planche 5)	»	»	»	»	3,24	0,0000079 N	2%	+ 80 mv

tandis que celui de :

$$Ag \rightleftarrows Ag^+ + \theta = + 0{,}80 \text{ v.}$$

Ce phénomène est de moindre importance dans la titration de CN^-, le $Ag(OH)$ formé étant très soluble dans la solution de CN^-.

Cas d'un mélange $CN^- - S^-$.

De la théorie précédente, il découle que :

— le sulfure d'argent aura fini de se former avant que le point d'équivalence de

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftarrows Ag(CN)_2^- \qquad \text{(II)}$$

ait été atteint.

En effet, la valeur de $X = [CN^-]$ initiale pour laquelle (Ag^+) lors du point d'équivalence de (II) $= 2s$ est d'environ 10^{-18} N à pH $= 7$.

— l'ion complexe $Ag(CN)_2^-$ aura déjà commencé à se former bien avant le point d'équivalence de la formation de Ag_2S_2 pour des valeurs de X même assez fortes.

Au point d'équivalence de la précipitation de Ag_2S, on doit avoir :

$$x = [Ag^+] = 2s$$

et si on désigne par $2y = [Ag(CN)_2^-]$ à cet instant :

$$[CN^-] = X - 2y.$$

De la constante de dissociation de $Ag(CN)_2^-$, on déduit :

$$[Ag(CN)_2^-] = 10^{-21}\,[Ag^+]\,[CN^-]^2$$

soit :

$$2y = x \,.\, 10^{-21}\,(X - 2y)^2$$

ou :

$$y = 0{,}5X + \frac{1 - \sqrt{4xX\,10^{-21} + 1}}{4 \,.\, 10^{-21}\,x}$$

Cette relation nous permet de dresser le tableau V donnant le % de $Ag(CN)_2^-$ formé pour divers P_H et pour diverses valeurs de X lors de la précipitation complète de Ag_2S.

Ces valeurs ont permis de tracer les courbes donnant ce pourcentage en fonction de X (Planche 6).

Ce tableau et ces courbes montrent que :

— le pourcentage de $Ag(CN)_2^-$ formé pendant la précipitation de Ag_2S dépend fortement du P_H de la solution.

— dans le dosage simultané des ions CN^- et $S^=$ on obtiendra deux points d'inflexion dont le premier ne correspondra en général pas à la quantité de NO_3Ag nécessaire à la formation de Ag_2S, mais sera retardé par rapport à cette valeur, et dont le deuxième correspondra, par contre au point d'équivalence de la formation de l'ensemble :

$$Ag_2S + Ag(CN)_2^-.$$

Un dosage simultané de ce type est donné planche 7. Celle-ci indique que le pourcentage de $Ag(CN)_2^-$, formé lors de la précipitation complète de Ag_2S, correspond à :

$$\frac{0{,}93 - 0{,}6}{0{,}93} = \frac{0{,}33}{0{,}93} = 36\ \%$$

de l'$Ag(CN)_2^-$ total en fin de réaction.

Or, on a dans ce cas $X = [CN^-]$ initiale $= 3{,}6 \times 10^{-6}$ N, ce qui correspond sur la courbe III à un pourcentage de : $Ag(CN)_2^-$ de 33 % environ. La concordance des deux valeurs est donc très satisfaisante.

On a représenté, à titre indicatif, la courbe représentative du dosage de la même solution de $SNa_2 + CNK$ cent fois plus concentrée. On ne constate évidemment plus qu'un point d'inflexion (planche 8).

En résumé, cette étude de la précipitation de Ag_2S dans une solution de CNK nous a permis de montrer que celle-ci se produit toujours simultanément à la formation de l'ion complexe $Ag(CN)_2^-$, sauf dans des solutions assez concentrées en CN^-.

L'étude de cette coformation nous a permis, en outre, dans les limites de précision de nos expériences, de vérifier la validité du produit de solubilité $P = 2 \times 10^{-49}$ de Ag_2S ainsi que la valeur de sa solubilité déduite de P en tenant compte de l'hydrolyse et du PH.

Il nous semblerait qu'une étude plus approfondie de ce phénomène par cette méthode pourrait constituer un procédé précis et commode de la mesure de ces constantes.

TABLEAU V

% $Ag(CN)^-$ *formé lors de la précipitation totale de* Ag_2S *pour divers* P_H *et diverses valeurs de* X

	$P_H = 7$		$P_H = 11$		$P_H = 13$	
		% de $Ag(CN)_2^-$ formé		% de $Ag(CN)_2^-$ formé		% de $Ag(CN)_2^-$ formé
$X = 10^{-4}$	$0{,}5.10^{-4} - 0{,}7.10^{-6}$	99 %	$0{,}5.10^{-4} - 2{,}25.10^{-6}$	98 %	$0{,}5.10^{-4} - 0{,}7.10^{-5}$	86 %
$X = 10^{-5}$	$0{,}5.10^{-5} - 2{,}25.10^{-7}$	95 %	$0{,}5.10^{-5} - 0{,}7.10^{-6}$	86 %	$0{,}5.10^{-5} - 2{,}25.10^{-6}$	45 %
$X = 10^{-6}$	$0{,}5.10^{-6} - 0{,}7.10^{-7}$	88 %	$0{,}55.10^{-6} - 0{,}23.10^{-6}$	60 %	$10^{-6} - 0{,}9.10^{-6}$	20 %

2° Cl - Br - I

Les valeurs de S_1, S_2, S_3 ainsi que la relation (IV) montrent que :

— IAg précipitera entièrement avant formation complète de l'ion :

$$Ag(CN)_2^-$$

si la concentration initiale X en CN^- est telle que :

$$\frac{10^{-7}}{2}\sqrt[3]{X} > 10^{-8}$$

d'où :

$$X > 27 \times 10^6 \text{ N.}$$

— BrAg ne précipitera de même complètement avant formation totale de $Ag(CN)^-$ qu'à la condition que :

$$\frac{10^{-7}}{2}\sqrt[3]{X} > 6{,}3 \times 10^{-7}$$

$$X > 1{,}2 \text{ N.}$$

— De même pour ClAg, on devrait avoir :

$$\frac{10^{-7}}{2}\sqrt[3]{X} > 1{,}5 \cdot 10^{-5}$$

soit :

$$X > 27 \times 10^6 \text{ N.}$$

Seul I^- risque donc d'être gênant dans la titration de CN^- pour des concentrations supérieures à 8×10^{-3} N. IAg précipitera avant le point d'équivalence de $Ag(CN)_2^-$ et on aura comme dans le cas de $S^=$ coformation des deux composés.

Un exemple de dosage d'une solution de CNK en présence de IK, BrK, ClK est donné planche 9. Dans cette solution $[CN^-]$ et voisine de 10^{-3} N. Le point d'inflexion correspondant à CN^-, I^-, Br^-, Cl^- sont nettement définis.

Planche (10) on a représenté le dosage de mêmes solutions diluées 10 fois; ClAg ne précipite plus.

3° **La présence de sels de Hg^{++} et de Ni^{++}** abaisse le titre des solutions de CN^- en complexant une partie de ces ions sous forme de complexe plus stables que $Ag(CN)_2^-$.

On a dans le cas de Ni^{++} :

$$Ni^{++} + 4CN^- = Ni(CN)_4^{--}$$

de constante de dissociation :

$$K_1 = 10^{-22} \text{ environ (31).}$$

Le cas du mercure est compliqué par le fait que l'on peut obtenir deux ions complexes ou plus :

$$\begin{cases} Hg^{++} + 3CN^- = Hg(CN)_3^- \\ Hg^{++} + 4CN^- = Hg(CN)_4^- \\ \text{de } K = 4 \times 10^{-42} \text{ environ.} \end{cases}$$

On a pu vérifier l'interférence de ces ions sur le dosage de CN^- sans poursuivre au delà l'étude vu leur peu de probabilité d'existence dans des solutions courantes.

Les ions Cu^{++} présentent le même effet. On a dans ce cas:

$$Cu^{++} + 3CN^- = Cu(CN)_3^-$$

probablement suivie de libération de cyanogène :

$$2Cu(CN)_3^- = 2Cu(CN)_2^- + (CN)_2.$$

DEUXIÈME PARTIE

APPLICATION A LA DÉTERMINATION DU TITRE EN CN^- D'UNE ATMOSPHÈRE

I. — PRINCIPE

L'étude précédente nous permet de connaître le titre en CN^- d'une atmosphère gazeuse, à partir du dosage d'une solution légèrement alcaline, dans laquelle on fait barboter le gaz considéré pendant un temps donné et avec un débit fixé. Cette méthode présenterait, dans le cas présent, un certain nombre d'inconvénients dont le principal serait la possibilité de détitrage de la solution de CN^- au cours du barbotage, malgré la solution alcaline utilisée.

Par contre, si, au cours du barbotage de l'atmosphère considérée, non plus dans une solution aqueuse alcaline, mais dans une quantité connue d'une solution de NO_3Ag de titre connu, on pouvait repérer l'instant précis du passage au point d'équivalence, on pourrait par là même, connaître immédiatement, sans opération, le titre de l'atmosphère considérée. Le temps nécessaire pour atteindre le point d'équivalence est proportionnel, pour un débit gazeux fixe, à la concentration en CN^- dans l'atmosphère considérée, à la condition primordiale que l'électrode d'argent suive fidèlement et sans inertie les variations de Ag^+ dans la solution.

Pour confirmer la validité de cette méthode, on étudiera la vitesse d'obtention de l'équilibre d'une électrode d'argent plongée dans une solution de ses ions exactement neutralisée (formation complète du complexe $Ag(CN)_2^-$) pour diverses valeurs de la concentration initiale de celle-ci.

On vérifiera ensuite que la variation de potentiel ΔE au cours de la neutralisation est pratiquement une constante très voisine de la valeur théorique pour une solution de NO_3Ag de titre donnée.

Ceci nous permettra inversement :

— d'affirmer qu'on a obtenu l'équivalence pour une valeur de ΔE connue à l'avance, suivant la concentration et de

déclancher une alarme permettant de mesurer avec précision le temps nécessaire à la neutralisation;

— d'indiquer une limite inférieure de validité du dosage.

Dès lors, il nous sera possible de réaliser une cellule de dosage donnant les meilleures performances de sensibilité et de précision possibles, ainsi qu'un amplificateur électronique indiquant le point d'équivalence pour chaque concentration de No_3Ag utilisé.

On examinera enfin les résultats pratiques et globaux obtenus.

II. — ÉTUDE DE LA NEUTRALISATION DE NO_3Ag PAR CN^-

(formation du complexe $Ag(CN)_2^-$)

On étudiera d'abord, en fonction du temps, les variations du potentiel de l'électrode d'argent plongée dans une solution de Ag^+ après neutralisation exacte par CN^-.

Solutions utilisées :

La solution de départ de CNK employée est dosée par une solution de NO_3Ag exactement 0,1025 N, à l'aide de la méthode ci-dessus.

Les résultats sont les suivants :

Prise d'essai : 5 cc de la solution de CNK diluée 10 fois	Nb de cc de No_3Ag 0,0102 N pr. équival.
	2,26 cc
Prise d'essai : 5 cc de la solution de CNK diluée 100 fois	Nb de cc de No_3Ag 0,00102 N pr. équival.
	2,27 cc
	2,24 cc

soit une moyenne de 2,26 cc de No_3Ag 0,102 N nécessaire à la neutralisation de 5 cc de la solution de départ de CNK, ou encore, un titre de cette solution de 0,103 N.

L'étude de l'inertie de l'électrode d'argent était faite comme suit :

Après nettoyage préalable de l'électrode d'argent, comme indiqué plus haut, celle-ci était plongée dans un récipient

TABLEAU VI

Titre initial du No_3Ag *utilisé*

Temps après addition d'une quantité équivalente de CNK + ε, α, N	2×10^{-4} N (Courbe I)	2×10^{-5} N (Courbe II)	2×10^{-6} N (Courbe III)	2×10^{-7} N (Courbe IV)
0	E = + 308 mv	E = + 270	E = + 214	E = + 120
15 secondes		+ 190		+ 110
30 secondes	— 120	+ 110	+ 150	+ 100
45 secondes		30	130	
1 minute				
1 minute 15 secondes		— 60		90
1 minute 30 secondes		— 70	100	
2 minutes	— 113		80	80
3 minutes				70
4 minutes			30	60
5 minutes		— 73	21	
6 minutes			16	53
10 minutes	— 113	— 73	13	51
ΔE observé	420	343	201	67
ΔE théorique	282	240	203	160

contenant 10 cc de la solution considérée de No_3Ag à laquelle on a ajouté quelques gouttes de NaOH N/1.000 de façon à obtenir après complément à 50 cc un PH de 9,5 à 10.

L'appareillage de mesure des F.E.M. était constitué du circuit potentiométrique décrit plus haut.

Après stabilisation complète du potentiel de l'électrode d'argent, la quantité de CNK nécessaire à l'exacte neutralisation est ajoutée d'un seul coup et le plus rapidement possible à la burette. Le bec de celle-ci était d'ailleurs modifié de façon à obtenir un débit assez important. La fin de l'addition de CNK est prise comme temps zéro.

Les résultats sont représentés tableau VI.

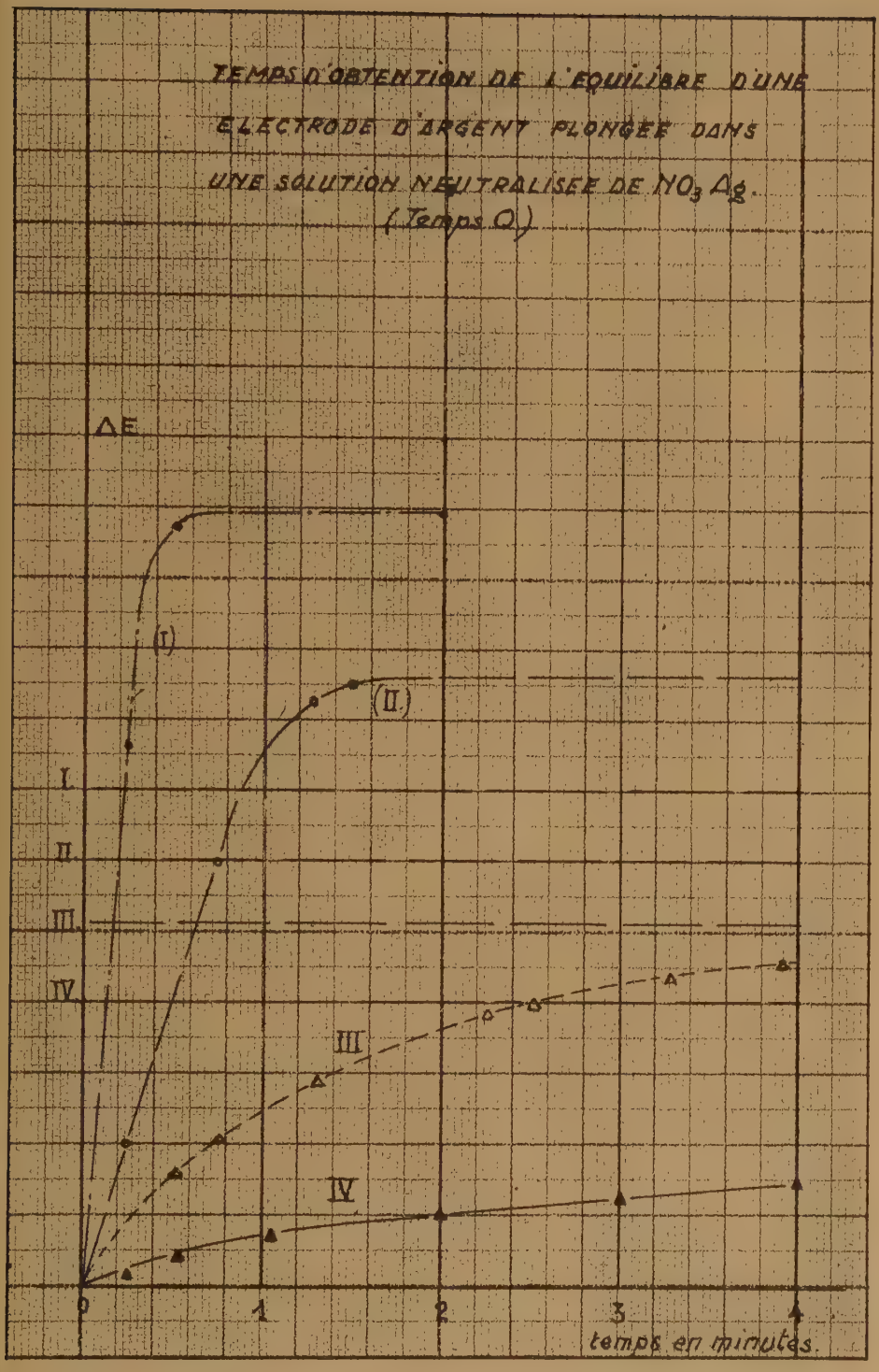
On a essayé de déterminer, en second lieu, l'ordre de grandeur de l'écart entre le ΔE correspondant à la neutralisation complète du NO_3Ag envisagé et la valeur théorique attendue.

Pour cela, on a effectué le dosage d'une série de solutions de NO_3Ag de titres différents à l'aide de solutions de CNK de titre convenable et dans les conditions du dosage inverse précédemment décrit : (PH = 9,5).

Les points d'équivalence obtenus par détermination graphique ont été représentés dans le tableau VII.

Tableau VII

Titre du NO_3Ag dosé	ΔE observé			ΔE théorique
2×10^{-4} N	280		278	282
2×10^{-6} N	238		242	240
2×10^{-5} N	209		201	203
2×6^{-7} N	67	100	81	160


TEMPS D'OBTENTION DE L'EQUILIBRE D'UNE
ELECTRODE D'ARGENT PLONGEE DANS
UNE SOLUTION NEUTRALISEE DE NO_3Ag.
(Temps Q)
ΔE
(I)
(II)
I
II
III
IV
III
IV
0
1
2
3
temps en minutes.

Ces tableaux montrent que :

— ainsi qu'on l'avait déjà constaté, lors du dosage des solutions de CN^- par NO_3Ag, l'électrode d'argent met à prendre son potentiel d'équilibre un temps d'autant plus important que la solution est plus diluée.

Ce temps est toujours inférieur à 2 minutes dans des solutions de titre supérieur à 10^{-5}N, il croît jusqu'à 4-5 minutes pour des solutions de titre voisin de 10^{-6} N. La valeur du potentiel à l'équilibre correspond à celle attendue théoriquement.

Par contre, pour des solutions de titre plus faible, le ΔE obtenu ne correspond pas à la valeur théorique attendue et varie d'un essai à l'autre assez sensiblement. Dans certains cas, en prenant de grandes précautions, on est arrivé à obtenir des ΔE se rattachant passablement à la théorie, mais, au bout de temps très longs et sans que les résultats soient sûrement reproductibles.

En résumé, cette étude nous permet de conclure qu'il sera possible de déterminer le end point de la formation du complexe $Ag(CN)^-$ par réaction de CN^- sur NO_3Ag en prenant ce end point comme étant, à priori, le point correspondant à la valeur de ΔE égale à la valeur théorique. Les conditions à remplir sont simplement que la durée du barbotage soit de l'ordre d'une minute pour des concentrations en Ag^+ voisines de 10^{-5} et de trois minutes au moins, pour des concentrations de l'ordre de 10^{-6}N.

Le titre de 10^{-6} N en NO_3Ag correspond au maximum de sensibilité qu'on puisse attendre de cette méthode.

III. — CELLULE DE DOSAGE

Elle constitue le dernier paramètre dont dépend la sensibilité du dosage.

Cette sensibilité sera d'autant plus grande que :

— le volume utile V du barboteur sera plus faible;

— que le débit gazeux D admissible sans entrainement de liquide, sera plus fort, sans diminution du pouvoir d'arrêt R.

Ces conditions ne sont évidemment pas compatibles. En effet :

— Si on diminue le volume V de la cellule, la hauteur de contact entre gaz et liquide diminue, entraînant une diminution de R;

— si on augmente D, le liquide tend à mousser et grimper aux parois du récipient (d'autant plus qu'on est en milieu alcalin).

La hauteur efficace de liquide tend à diminuer et ceci d'autant plus que la section droite du barboteur est plus faible, c'est-à-dire V plus petit.

Par ailleurs, il peut paraître évident qu'on obtiendra un R maximum si la vitesse du gaz à la sortie de l'ajutage et la distance de celui-ci à la paroi inférieure est telle qu'on ait laminage sur celle-ci (c'est-à-dire étalement de bulles gazeuses et, par conséquent, surface de contact optimum entre phases liquides et gazeuses). Mais au delà d'un certain débit, on constate la formation d'un matelas gazeux statique et invariable aux alentours de l'ajutage. Il est fort probable que, dans ces conditions, le laminage s'effectue sur une paroi soit sèche, soit recouverte d'un film saturé.

On prévoit donc que le problème de la réalisation d'un

barboteur présentant une sensibilité et un R satisfaisants n'est pas simple.

De nombreux types de barboteurs à faible volume de liquide sont décrits dans la littérature (40-41-42, etc.) mais ceux-ci sont basés sur le principe d'absorption sur billes ou sur verre fritté : ils permettent un débit très faible et sont, par ailleurs, d'utilisation assez délicate. De plus, la présence d'une turbulence assez forte au sein du liquide est nécessaire en vue d'obtenir une homogénéité satisfaisante de la solution, notamment aux alentours de l'électrode d'argent. Les divers types de barboteurs décrits ci-dessus, ne vérifiant pas cette condition, ne conviendraient donc que difficilement pour cette étude.

Description de la cellule utilisée

1°) *Cellule proprement dite*

L'appareil que nous avons imaginé après de nombreux essais est représenté figure 1.

Il est composé :

— D'un ballon A au bas duquel se trouve un récipient B de forme conique prolongé par une paroi plane horizontale P à sa partie supérieure. Dans sa partie inférieure, deux tubulures servent de support aux électrodes. La tubulure relative à l'électrode au calomel est constituée, dans toute sa partie recourbée, par un capillaire de 2 mm de diamètre afin de réduire le volume mort de liquide.

— D'un bouchon rodé à deux tubulures fermant A. La tubulure centrale T_1, se prolongeant jusqu'au bas du ballon, par un ajutage *a* situé très près du sommet du cône, est pourvue dans sa partie inférieure, d'une enveloppe concentrique T_2 qui lui est soudée par trois pointes disposées au-dessous du plan P.

T_2 possède un ajutage *b* d'un diamètre très légèrement supérieur à celui de T_1, 1 mm au-dessous environ et est surmontée par une coupelle C renversée également au-dessous du plan P.

Le nouveau liquide affleure la surface horizontale P.

COUPE DE LA CELLULE DETECTRICE (VERRE)

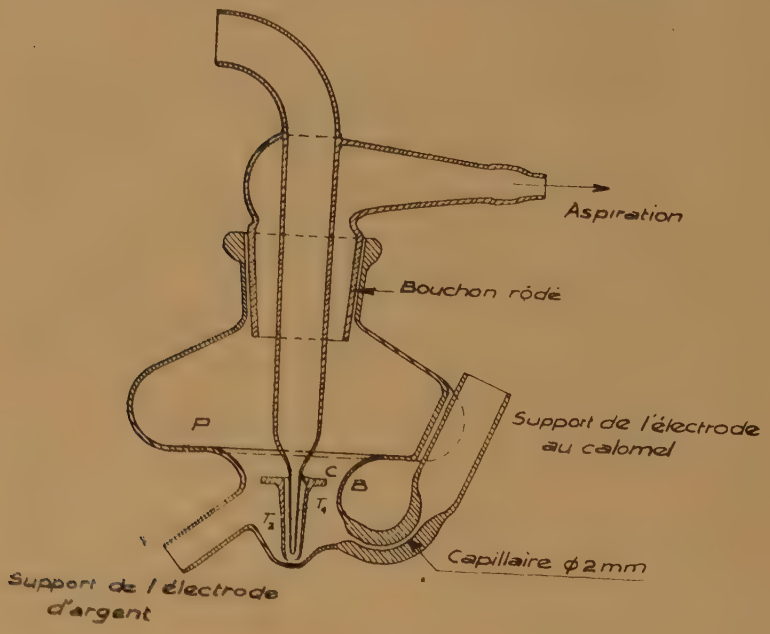


Fig. 1

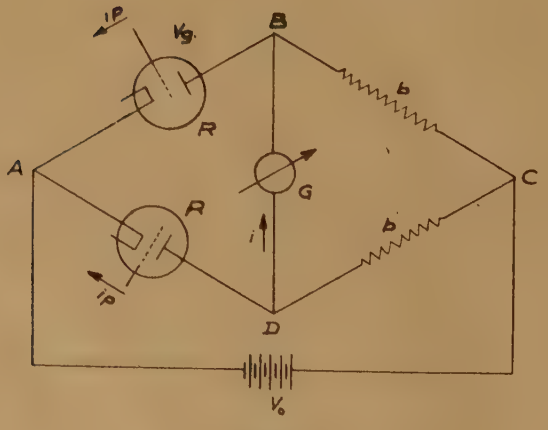


Fig. 2

L'explication de ce dispositif est la suivante :

Le passage rapide du gaz par *a* provoque à l'intérieur de l'ajutage *b* une dépression provoquant aspiration de liquide du haut en bas à l'intérieur de T_2, c'est-à-dire celui-ci étant ouvert à sa partie supérieure, un recyclage continu du liquide de la solution.

Le même phénomène provoque à la sortie de *b*, la formation d'une émulsion à l'intérieur même de la solution par conséquent en contact intime entre les phases liquides et gazeuses.

La vitesse du gaz à la sortie *b* est suffisante pour qu'on obtienne un laminage sur la paroi proche (1 mm environ). Le gaz transportant en son sein l'élément liquide absorbant, la paroi liquide est constamment renouvelée.

La forme conique de la partie inférieure du ballon permet au bulles de grossier en diminuant au maximum le volume mort de solution. La partie plane horizontale P a pour but de permettre à celles-ci de s'étaler et d'éclater sans grimper aux parois.

La coupelle renversée C oblige les bulles à se répartir sur toute sa périphérie évitant ainsi des éclosions brutales et, par suite, entraînement de liquide dans l'aspiration.

Le barboteur réalisé et représenté grandeur naturelle figure 1, présentait :

— un volume total de liquide (jusqu'à la partie plane P) de 5 cm^3;

— un diamètre d'ajutage *a* de 0,7 mm environ.

Dans ces conditions, le débit de gaz mesuré sans une dépression de 9,5 cm. de mercure (dépression donnée par une trompe à eau) était de 4,5 litres/minute.

2°) *Pouvoir d'arrêt*

On a déterminé le pouvoir d'arrêt de la cellule décrite ci-dessus en y faisant barboter une atmosphère de CNH dans

les conditions indiquées. Le CNH non absorbé était recueilli à la sortie dans des barboteurs à verre frittés remplis d'une solution de soude titrant environ N/1.000. Les dernières solutions étaient, l'opération une fois terminée, dosées potentiométriquement de même que celle de la cellule, ce qui nous permet de connaitre le rapport :

$$\frac{\text{CNH absorbé par la cellule}}{\text{CNH total}}$$

c'est-à-dire le rendement de l'opération.

De nombreuses expériences ont donné des résultats se situant constamment entre 92 % et 98 %. Ce pourcentage est pratiquement indépendant de la concentration en CN^- de l'atmosphère utilisée, mais pour des concentrations assez importantes, décroît légèrement avec la durée de passage, c'est-à-dire avec la saturation de la solution de dosage.

3°) *Limite inférieure de sensibilité du dosage, dûe à la cellule*

Soit N le nombre de mgr/m³ de CN^- dans l'atmosphère soumise à l'analyse.

Cherchons la valeur de N correspondant à la neutralisation d'une solution de NO_3Ag de titre T par un débit gazeux de d litres seconde, x étant le nombre de secondes nécessaires pour cette complète neutralisation.

On suppose :

— nul le temps de réponse du système d'électrodes;

— le rendement de la cellule utilisée égal à 100 %;

— son volume égal à 5 cc.

La quantité de CN^- entrée en x secondes doit avoir réagi sur tout le NO_3Ag présent, cette quantité est donc égale à :

$$\frac{N \times d}{1.000} \text{ mgr de } CN^-$$

La concentration en Ag^+ de la solution utilisée est par conséquent :

$$c = \frac{17}{26} Nnd$$

et son titre :

$$T = \frac{Nnd}{260.000},$$

on en déduit :

$$\boxed{N = \frac{260.000\,T}{xd}}$$

On a vu précédemment que le titre minimum du NO_3Ag admissible dans le dosage était de l'ordre de 10^{-6} N. Par ailleurs, la durée de barbotage nécessaire à l'obtention des end point doit être, si on veut conserver la précision des mesures, de 30 minutes au maximum, et ceci afin d'éviter l'erreur provenant de la dérive continue du potentiel due à l'évaporation et à l'entraînement vésiculaire de la solution du titrage.

Si on utilise une pompe d'aspiration donnant un débit de 4 litres/minute de gaz, on trouve ainsi que la concentration minimum de CN^- dosable dans ces conditions est de l'ordre de :

$$N. = 0{,}003 \text{ mgr } m^3 \text{ de } CN^-.$$

En conclusion :

Ce principe doit pouvoir nous permettre de doser avec une précision convenable des quantités de CN^- supérieures à 0,001 mgr par m^3 d'atmosphère.

L'erreur commise comprendra dans tous les cas :

— L'erreur due au temps de réponse de la cellule (erreur fixe pour un débit donné de gaz) temps nécessaire au passage des gaz dans celle-ci et à sa mise en solution au contact des électrodes.

— L'erreur due à l'inertie de l'électrode d'argent, envisagée en détails ci-dessus;

— L'erreur due aux fluctuations brusques de potentiel provenant de l'agitation et des bulles d'air qui peuvent se déposer sur l'électrode d'argent. Celles-ci, de faibles amplitudes n'introduisent qu'une erreur sans importance dans la détermination du end point, par suite de la pente de la courbe de neutralisation en ce point;

— L'erreur dans l'évaluation de la durée de barbotage inférieure à une demi-seconde.

D'une façon générale, l'importance relative de ces diverses erreurs diminue si on augmente la durée de barbotage, c'est pourquoi on l'a toujours prise supérieure à quinze secondes.

4°) *Mode d'utilisation*

Le débit du barboteur, très approximativement fixe pour une trompe à eau ou une pompe donnée, est déterminé à l'aide d'un débitmètre.

On ne commence le barbotage qu'après stabilisation complète du potentiel entre électrodes, l'appareil étant normalement en fonctionnement pour de l'air exempt de CN^-. A cet effet, trois barboteurs remplis de NaOH N/10 sont montés en série en amont de la cellule et peuvent être court-circuités à l'aide d'un robinet à trois voies.

Le temps de barbotage pour l'obtention du end point est chronométré entre l'ouverture du robinet et le top lumineux.

Précautions

Pour les raisons indiquées plus haut, il est indispensable d'effectuer les dosages en utilisant des électrodes d'argent dans des états comparables et, par conséquent, de les nettoyer avant chaque dosage suivant le processus indiqué plus haut. La rapidité de réponse de l'électrode et sa fidélité tiennent à cette seule précaution.

On maintiendra cette électrode immergée dans la solution de NO_3Ag devant servir au dosage, une heure environ avant celui-ci afin de lui laisser le temps d'acquérir son potentiel d'équilibre.

Par ailleurs, le dosage de CN^- en solution est d'une telle spécificité qu'il est inutile d'utiliser, dans le cas où l'on n'effectue pas un dosage mais une simple détection, des solutions de NO_3Ag et NaOH dans l'eau distillée — on peut, en pratique, utiliser n'importe quelle eau, à condition évidemment, que celle-ci ne contienne pas de CN^- ou de sulfures dissous.

Interférences possibles

Elles proviendront d'ions pouvant faire décroître $[Ag^+]$ dans la solution, c'est-à-dire pouvant donner :

— soit un précipité suffisamment insoluble;

— soit un complexe suffisamment stable.

Vu la faible valeur de (Ag^+) utilisé, ces ions ne sont pas nombreux. Ce sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} S^{--} \\ I^- \end{array} \right.$$

Dans quelques cas particuliers le premier peut être d'une certaine importance, quoique l'ion S^{--} n'existe pas normalement dans l'atmosphère.

IV. — AMPLIFICATEUR ÉLECTRONIQUE

On a vu que le problème consiste à réaliser un ampli donnant un contact pour une variation de la d.d.dp. statique de 150 à 350 mv environ.

D'une façon générale, il sera préférable que cet appareil soit portatif et, par conséquent, utilisant des batteries ou des piles comme source de courant et de tension. (On pourra toujours adjoindre à cette alimentation en continu, une alimentation stabilisée sur alternatif dans le cas où l'appareil devrait fonctionner à poste fixe).

Cette condition importe qu'il soit :

a) léger;

b) permette une utilisation continue pendant le plus longtemps possible.

La condition *a*) nous oblige à diminuer au maximum le poids de batteries, c'est-à-dire à :

— diminuer au maximum le nombre d'étages d'amplification;

— utiliser des tubes à faible consommation.

La condition *b*) nous oblige à utiliser un montage suffisamment exempt d'une dérive prohibitive de zéro, ce qui nous conduit obligatoirement à un montage à deux lampes en pont.

En effet, l'inconvénient majeur d'un ampli à une seule lampe consiste dans la dérive inévitable du spot du galvanomètre due :

— à la décharge des accumulateurs de chauffage;

— à la variation du pouvoir émissif du filament.

On peut évidemment atténuer fortement la dérive par l'emploi de batteries à forte capacité, mais sans y arriver entièrement. On ne peut, par ailleurs, songer à alourdir trop fortement l'appareil. Par ailleurs, divers auteurs ont proposé des montages à compensation automatique à l'aide de lampes bigrilles, mais, dans tous les cas où l'on doit réaliser des mesures ou des enregistrements de longue durée, le montage le plus efficace est celui de deux lampes équilibrées (51).

BIBLIOGRAPHIE

Diverses méthodes de réduction de la dérive du zéro par l'utilisation de deux triades de même type dans un circuit en pont équilibré ont été données depuis de nombreuses années. Les premières en date étaient celles de Brentano (45), Wynn Williams (46) et Brentano et Ingleby (47). Plus récemment, Schmitt (48) et Richter (49) ont amélioré le même procédé.

Une revue détaillée des diverses méthodes utilisées dans la mesure et l'amplification des forces électromotrices à très fortes résistances intérieures a été donnée par Morton (50). Elle comprend une bibliographie très complète du sujet.

Principe

Le schéma de principe est représenté figure 2.

Dans ce montage, le galvanomètre G, intercalé dans les circuits de plaques de deux triodes identiques, mesure les variations du courant plaque provoquées par les variations du potentiel de la grille de l'une de ces triodes reliée à l'électrode d'argent.

Soit :

i_p le courant plaque de cette triode;

V_g son potentiel de grille;

V sa tension plaque;

i l'intensité traversant le galvanomètre G.

L'équation caractéristique de la lampe :

$$V = f(i_p, V_g)$$

donne :

$$V \frac{\Delta V}{\Delta i_p} i_p + \frac{\Delta V}{\Delta V_g} . \Delta V_g.$$

Or :

$$\frac{\Delta V}{\Delta i_p} = R \text{ résistance interne de la lampe}$$

$$- \frac{\Delta V}{\Delta V_g} = K \text{ coefficient d'amplification.}$$

Soit R′ la résistance extérieure à la triode :

$$- R' \Delta i_p = R \Delta i_p - K \Delta V_g,$$

d'où la relation bien connue :

$$ip = \frac{K \Delta V_g}{R + R'}.$$

Calculons la pente effective du montage utilisé, c'est-à-dire :

$$P = \frac{\Delta i}{\Delta V_g}$$

on a :

$$P = \frac{\Delta i}{\Delta V_g} = \frac{\Delta i}{\Delta i_p} \frac{\Delta i_p}{\Delta V_g} = \frac{\Delta i}{\Delta i_p} . \frac{K}{R + R'}$$

or :

$$\Delta i = \Delta i \quad \frac{b}{2b + g}$$

et :

$$R' = \frac{g}{2b + g}.$$

Il s'ensuit que :

$$P = \frac{K}{2R} \left(\frac{1}{1 + \frac{g}{2} \left(\frac{1}{b} + \frac{1}{R} \right)} \right)$$

Si on désigne par p la pente vraie de la lampe utilisée en son point de fonctionnement, on sait que :

$$p = \left(\frac{\Delta i_p}{\Delta V_g}_{R' \to 0} \right) = \frac{K}{R}$$

On a donc :

$$P = \frac{p}{2}\left(\frac{1}{1+\frac{g}{2}\left(\frac{1}{b}+\frac{1}{R}\right)}\right) = \frac{\Delta i}{\Delta V_g} \quad (1)$$

La pente du montage utilisé est donc environ la moitié de celle de chacune des triodes.

Cette relation montre, en outre, que l'on accroîtra P en diminuant la résistance interne g du galvanomètre et en prenant une résistance b de forte valeur.

Nous avons adopté le tube à faible consommation de la série miniature américaine 6j6.

Nous rappelons ci-dessous ses caractéristiques :

— Chauffage 6 v, 0,45 A;
— Haute tension 100 v;
— Intensité anodique 8,5 mA;
— Tension de polarisation — 0,8 v;
— Pente 5,3;
— Résistance interne 7100 ohms.

On a pris $b = 100.000$ ohms environ.

Il s'ensuit que le i correspondant à un Vg donné par la neutralisation d'une solution de $No_3Ag\ 10^{-6}$ N, c'est-à-dire 195 mv et pour lequel on doit obtenir le signal est donné par :

$$i = 0{,}507\left(\frac{1}{1+\frac{g}{14.000}}\right) \text{mA}$$

Si la valeur de g peut être négligée au dénominateur par rapport à 14.000 :

$$i = 0{,}507 \text{ mA}$$

le galvanomètre G doit donc donner un signal pour cette valeur de l'intensité qui le traverse.

Dans le cas où l'on utilise des solutions plus concentrées de NO_3Ag, G est shunté par une résistance convenable permettant d'obtenir le contact pour la valeur théorique Vg correspondant à la neutralisation.

Galvanomètre utilisé

On a adopté le galvanomètre à contacts « SENSITACT » des Etablissements BRION LEROUX, de constantes conformes à celles imposées par la théorie ci-dessus, c'est-à-dire :

— Résistance intérieure : 600 ohms.

— Intensité en milliampère pour déviation maximum (0,50 mA).

Ce relais galvanométrique présente, en outre, les caractéristiques suivantes :

— Précision de fonctionnement : 1 à 2 %;

— absence d'hytérisis (aucune pièce magnétique mobile);

— insensibilité aux vibrations dues à la suspension élastique du galvanomètre;

— temps de réponse : 1/10e à 3/10e de seconde;

— poids : 100 grammes environ.

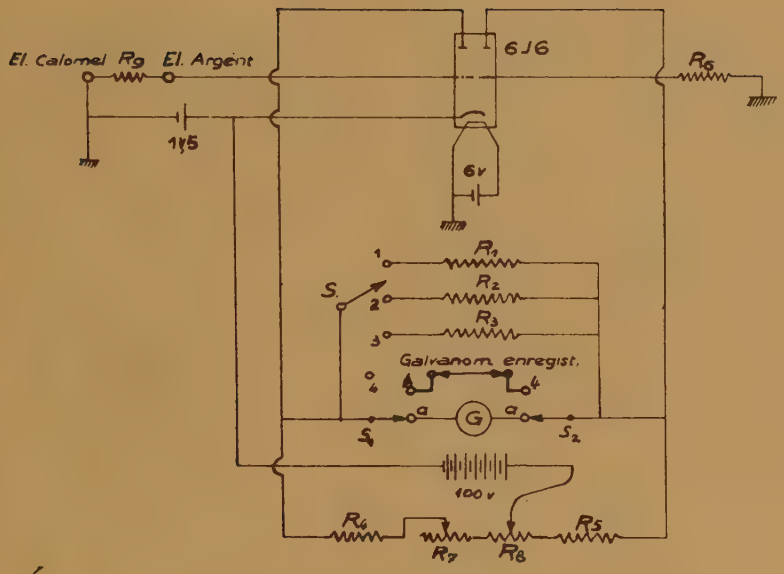
Il se présente sous forme d'un cylindre pouvant être monté sur culot octal donc entièrement amovible. Hauteur: 80 mm. Diamètre: 36 mm.

La puissance maxima contrôlée aux contacts doit être inférieure à 6 milliwatts (1 mA, 6 volts). Il ne devra donc fonctionner qu'asservi à un relais secondaire ultra sensible de type courant.

Le schéma utilisé est représenté, simplifié, figure (3). La grille de la deuxième triode est directement reliée à la terre.

Les résistances *b* sont constituées par deux potentiomètres bobinés de valeur très inégale servant l'un pour le réglage approché du zéro, l'autre pour le réglage fin.

Le galvanomètre G peut être shunté par trois résistances commutées R_1, R_2 et R_3, le quatrième plot servant à supprimer la présence du shunt.



R_4 = 10 000 ohms R_7 = 25 000 ohms
R_5 = 10 000 ohms R_8 = 100 000 ohms
R_6 = 0 à 500 ohms R_9 = 1 à 5 mΩ

Fig. 3

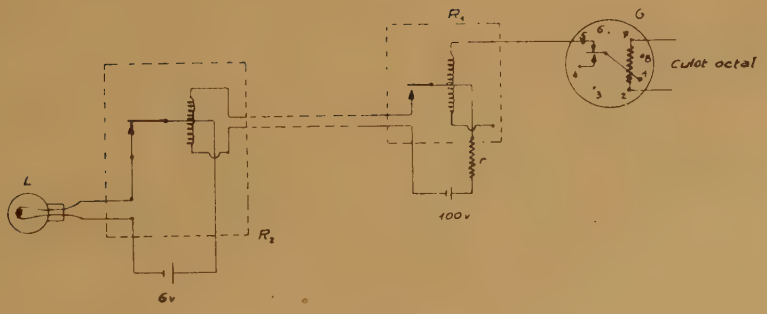


Fig. 4

Cette dernière position devrait en principe, correspondre à l'utilisation d'un $NO_3Ag\ 10^{-6}$ N.

De même :

$R_3 = 2400$ ohms correspond à l'utilisation de $NO_3Ag\ 10^{-5}$ N

$R_2 = 900$ ohms correspond à l'utilisation de $NO_3Ag\ 10^{-4}$ N (pour un pH inférieur à 9).

$R_1 = 300$ ohms environ, permet le réglage au zéro en évitant de faire passer une intensité trop forte à l'intérieur du galvanomètre.

En pratique, étant donné les différences pouvant exister entre des tubes de même type, la valeur approchée de la résistance interne du galvanomètre, celle des résistances utilisées, etc., on est obligé d'utiliser un shunt, dans la position 4, et dans les positions 3 et 2 des résistances au graphite légèrement plus fortes que l'on ajuste à l'aide de traits de scie.

On peut agir de même sur le contact mobile du Sensitact afin d'augmenter sa sensibilité, si nécessaire.

La variation de tension étalonnée appliquée aux bornes d'entrée de l'ampli dans cet étalonnage est donnée par le potentiomètre AOIP utilisé précédemment dans cette étude.

Il est à remarquer que, cette opération effectuée, de faibles variations dans les indications données par l'appareil sont de peu d'importance vu la pente de la courbe de dosage aux environs du point d'équivalence : une faible erreur sur ΔE mesuré n'affectera que très peu la valeur du temps de neutralisation trouvée.

Le relais galvanométrique utilisé peut être immédiatement remplacé par un type beaucoup plus sensible (intensité de 0,02 mA pour une déviation de 100 grades) permettant au lieu d'un dosage, une détection extrêmement sensible.

Relais secondaires

On a utilisé comme relais secondaire R_1 des *Servo Contact* ultra-sensibles petit modèle, sensibles à 5 millimètres.

Ce relais établit le contact sur un circuit de 100 volts permettant de déclancher à distance un relais identique R_2 et, par conséquent un signal lumineux permettant le dosage ou la détection à distance.

Ce signal lumineux secondaire a été conçu pour pouvoir fonctionner à la fois sur piles et sur secteur 110 volts. Le schéma de principe du système de relais est représenté figure (4).

Sources de courant et de tension

On a utilisé :

— Pour le chauffage du tube 3 éléments secs de 2 volts DARY en polystyrol type S2AC 15 AV de forte capacité (42 AH en 10 heures).

Ces accumulateurs présentent dans notre cas les avantages suivants :

Ils sont :

— irrenversables par suite de l'emploi d'un électrolyte solidifié;

— légers (2 kg 500);

— de faible encombrement : $93 \times 124 \times 122$ mm.;

— pour les tensions d'anode et déclanchement du relais à distance des piles radio du type normal.

L'appareil complet se présente sous forme d'une boîte en aluminium de petites dimensions comprenant dans des compartiments séparés :

— les batteries;

— la cellule de dosage maintenue par une pince spéciale permettant de l'utiliser sans la sortir de l'appareil;

— l'amplificateur se présentant sous la forme d'un élément standard amovible et interchangeable à la minute sans aucun branchement à réaliser (tous les contacts entre le corps du bâti et celui-ci s'effectuent par douilles).

L'appareil comprend de plus sur sa partie supérieure un voyant lumineux analogue à celui de la boite relais à distance.

L'appareil utilisé pendant une durée ininterrompue de 4 h. 40 a fait apparaître une dérive du zéro du galvanomètre de — 1 grade. Cette dérive n'est donc nullement prohibitive.

V. — RÉSULTATS

On a effectué le dosage d'une atmosphère de CN^-, dont on a déterminé le titre par barbotage dans une solution alcaline dosée ensuite par la méthode décrite dans la première partie.

L'atmosphère considérée étant produite en exposant un certain temps un cristallisoir contenant du CHK à l'air d'une chambre de vingt mètres cubes environ. L'air de cette chambre était ensuite brassé à l'aide d'un ventilateur.

Cette méthode nous a permis d'obtenir des atmosphères de titre suffisamment faibles pour pouvoir apprécier la sensibilité de la méthode.

Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants.

I. — *Solution de NO_3Ag utilisée* $= 5 \times 10^{-6}$ *N*

Temps nécessaire à la neutralisation pour un débit gazeux de 4 l. minute	% erreur commise
3 minutes 50 secondes	+ 11,5 %
3 minutes 05 secondes	— 5,3 %
3 minutes 26 secondes	0 %
3 minutes 30 secondes	+ 2 %
3 minutes 08 secondes	— 8,8 %

soit une erreur moyenne de 5,5 % pour une concentration de l'atmosphère considérée de 0,08 mgr/m³.

II. — *Solution de NO_3Ag utilisée* $= 5 \times 10^{-7}$ *N*

Temps nécessaire à la neutralisation pour un débit gazeux de 4 l. minute	% erreur commise
5 minutes 05 secondes	+ 27 %
5 minutes 15 secondes	+ 30 %
4 minutes 25 secondes	+ 9 %
4 minutes 05 secondes	+ 2 %
4 minutes 23 secondes	+ 8 %

pour une concentration de l'atmosphère considérée de :

0,0086 mgr/m³.

L'erreur moyenne est ici de 18 % et on constate qu'elle se produit toujours dans le même sens, ce que la théorie précédente nous laissait prévoir : le temps nécessaire à la neutralisation est toujours trop fort par suite de l'inertie de l'électrode d'argent et des valeurs peu fidèles qu'elle donne à ces dilutions.

Les résultats ci-dessus nous confirment donc ce que la théorie précédente nous avait permis d'espérer de cette méthode de dosage : celle-ci, très précise jusqu'à des concentrations de NO_3Ag voisines de 10^{-6}N, n'est plus applicable pour des dilutions supérieures. La limite inférieure de sensibilité de la méthode s'établit donc pour des concentrations en CN^- de l'ordre de 0,001 mgr/m³.

On pourra comparer cette sensibilité à celle des micro-méthodes couramment utilisés en examinant le tableau joint où les principales réactions sont représentées ainsi que leurs limites inférieures de sensibilité.

La méthode utilisée ici présente en outre de son extrême sensibilité, l'avantage de la détermination directe du titre sans barbotage préliminaire à une analyse purement chimique.

Elle permet, en outre, la détection commode, automatique et à distance, avec une sensibilité et une fidélité supérieures aux méthodes usuelles, des traces de CN^-.

Méthodes de microdosages et de détection du CN^- en atmosphère

Essai	Références bibliographiques	Sensibilité
Papier rouge Congo-Acétate d'Argent.	Essai DSIR, 1937.	1/100.000
Acétate de Cu-Acétate de Benzidine.	Sieverts. Z. Ang. Chem., 1921.34.3. » 1937.50.88. Burns, Brown, Chem. Industry, 1952. 124.	1/100.000
Sulfocyanure ferrique	Meyer, Die. Gasmake. 1.17.1939.	
Méthode Iodométrique	Fox, Science. 1934.79.37. Brown et Graham, Analyt. Chem. 1952.6.1032.	$2{,}5 \times 10^{-7}$
Benzidine-Sulfate de Cu	Fomischeva. Zav. Lab. 1947.13.172.	

BIBLIOGRAPHIE

Références citées

1. — Thomson, Mr, *Bur Standard J. Research*, 6.1051 (1931).
2. — Wick R.M., *Bur Standard J. Research*, 7-913 (1931).
3. — Liebeg, J. Von, *Ann.* 77. 102 (1951), *J. Society*, 4-219
4. — Deniges, *Ann. Chem. Phys.*, 6-7 381 (1895).
5. — Kolthoff, I.M. et Stenger, V.A., *Volumetric Analysis*, Vol. II, New-York, Interscience Piblishers.
6. — Hahn et Veiller, *Z. Analyst. Chem.*, 69-417 (1926).
7. — Treaowell, W.D., *Z. Anorg. Chem.*, 71-223 (1911).
8. — Muller Lauterbachz, *Anorg. Chem.*, 121-178 (1922).
9. — Clark, J., *Chem. Society*, 1926, 749.
10. — Read et Read, *Metal Finishing*, 39-612 (1941).
11. — Gregory et Hugan, *Ind. Chem. Analyst.*, Edit. 17-109 (1948).
12. — Gavanagh, J., *Chem. Society*, 1927, 2207.
13. — Laitinen, Jennings, Parks, *Ind. Eng. Chem. Anal.*, Edition 18-355 (1946).
14. — Kolthoff et Laitinen, Edition 18, 355-358 (1946).
15. — Gregory, J., *Council Sci. Ind. Research*, 16, 185 (1943).
16. — Sharwood, W.J., *J. Am. Chem. Society*, 19, 400 (1897).
17. — Kolthoff et Landall, *Textbok of quantitative Inorganic Analysis*, p. 479-574, New-York, Macmillan et C° (1943).
18. — Bodlander et Lucasse, *Z. Anorg. Chem.*, 41-192 (1904).
19. — Kolthoff et Furman, *Potentiométrie titrations*, J. Viley et Sons (1931).

20. — KOLTHOFF et FURMAN, *Volumetric Analysis,* Vol. I, J. Wiley et Sons (1928).

21. — HAMMETT, *Solution of Electrolytes,* Mc Graw Hill Book, Cy, New-York, 1936.

22. — Communication de M. PONSELLE, Ets BREWER, *Microdosage des halogènes dite méthode « secantielle » de repérage des points équivalents.*

23. — GAUGUIN, *J. Chim. Physique,* 42-38 (1945).

24. — CHARLOT et BÉZIER, *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale,* p. 120, Masson, éd., Paris.

25. — MULLER E., *Elektrometrishe Messanalyse,* Dresden, 1952 (Steinkopf).

26. — HILTNER, *Ausfuhrung potentimetrisher Analyse Springer,* Berlin (1935).

27. — PICCININI C., *Met. Ital.,* 27-707 (1935).

28. — WEIHREICH R., *Arch. Eisenhuttenw.,* 14-55 (1940).

29. — KOLTHOFF et VERZIJL, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas,* 42, 1059 (1923).

30. — SPACU et SPACU, *Zeit. Anal. Chem.,* 96-188 (1934).

31. — HUME et KOLTHOFF, *JACS,* 72, 4423 (1950).

32. — MULLER et HARFLOT, *Rec. Trav. Chim.,* 43, 874 (1924).

33. — WEINER, *Z. Analyt. Chem.* (1942), 123-385.

34. — CHIRKOV, *Zavodskaia Lab.,* 13-1158.

35. — CLENELL, *Chemistry of Cyanide Solutions,* New-York, Mac Graw Hill Book Co (1910).

36. — BLAEDEL et MALMSTADT, *Analyt. Chem.,* 22-734 (1950).

37. — BLAEDEL et MALMSTADT, *Analyt. Chem.,* 22-1410 (1950).

38. — R. LÉVY, Communication au 1er Congrès international de Microchimie de Graz.

39. — RAINES et PUTNIG, *Zavodskaia Lab.,* 6, 811-15.

40. — LAMM, *Kolloïd Zeitschrift,* 70-273 (1935).

41. — CAUER, *Zeitsch. Analyt. Chem.,* 103-166 (1935).

42. — H. GUÉRIN, Traité de manipulation et d'analyse des gaz, Masson, éditeur.

43. — R. Lévy, *CR 230,* p. 1951 (1950).

44. — R. Lévy, *Microchemie,* 36, p. 741 (1951).

45. — Brentano, *Nature,* London, 108-530 (1926).

46. — Wynn Williams, *Trans. Cambridge Phil. Society,* 23-811 (1927).

47. — Brentano et Ingleby, *J. Sci. Instrument,* 16-81 (1939).

48. — Schmitt, *J. Sci. Instruments,* 15-136 (1938).

49. — Richter, *Electronics,* 112, nov. 1943.

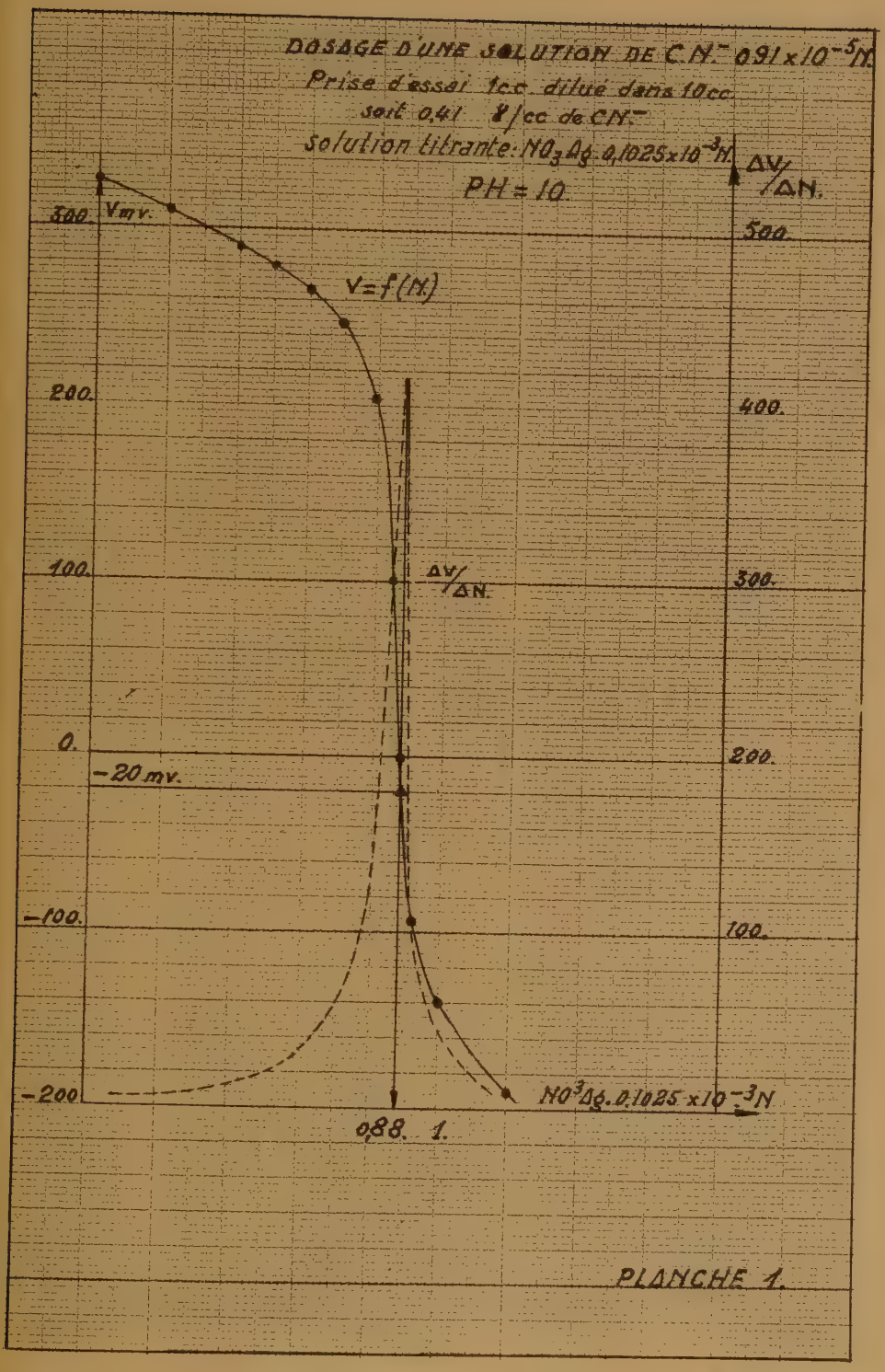
50. — Morton, *J. Of. Pharmacy and Pharmacology,* Vol. 4, p. 281 1952).

51-52. — Du Bridge et Brown, *Rev. Scient. Instruments,* 4, 532 (1933).

53. — Partington, *Texbook of Inorganic Chemistry,* p. 526, London, Macmillan 1931).

54. — Smith, *Trans. Roy. Soc. of Canada,* 40, Section 4, 99, (1946).

55. — Van Rysselberghe et Graff, *J. of Chem. Education,* 21-96, 1944.


DOSAGE D'UNE SOLUTION DE C.N.⁻ 0,91 x 10⁻⁵ N.
Prise d'essai 1 c.c. dilué dans 10 cc.
soit 0,41 γ/cc de CN⁻
Solution titrante: NO₃Ag. 0,1025 x 10⁻³ N.
PH = 10.
Vmv.
ΔV/ΔN.
V = f(N.)
300.
200.
100.
0.
-20 mv.
-100.
-200
500.
400.
300.
200.
100.
NO³Ag. 0,1025 x 10⁻³ N
0,88. 1.
PLANCHE 1.

DOSAGE D'UNE SOLUTION DE CN^- $0{,}91 \times 10^{-6}$ N.

Prise d'essai 1cc. dilue dans 10 cc.
soit 0,41 γ/cc de CN^-
Solution titrante NO_3Ag $0{,}1025 \times 10^{-4}$ N.
Ph: 9,8.

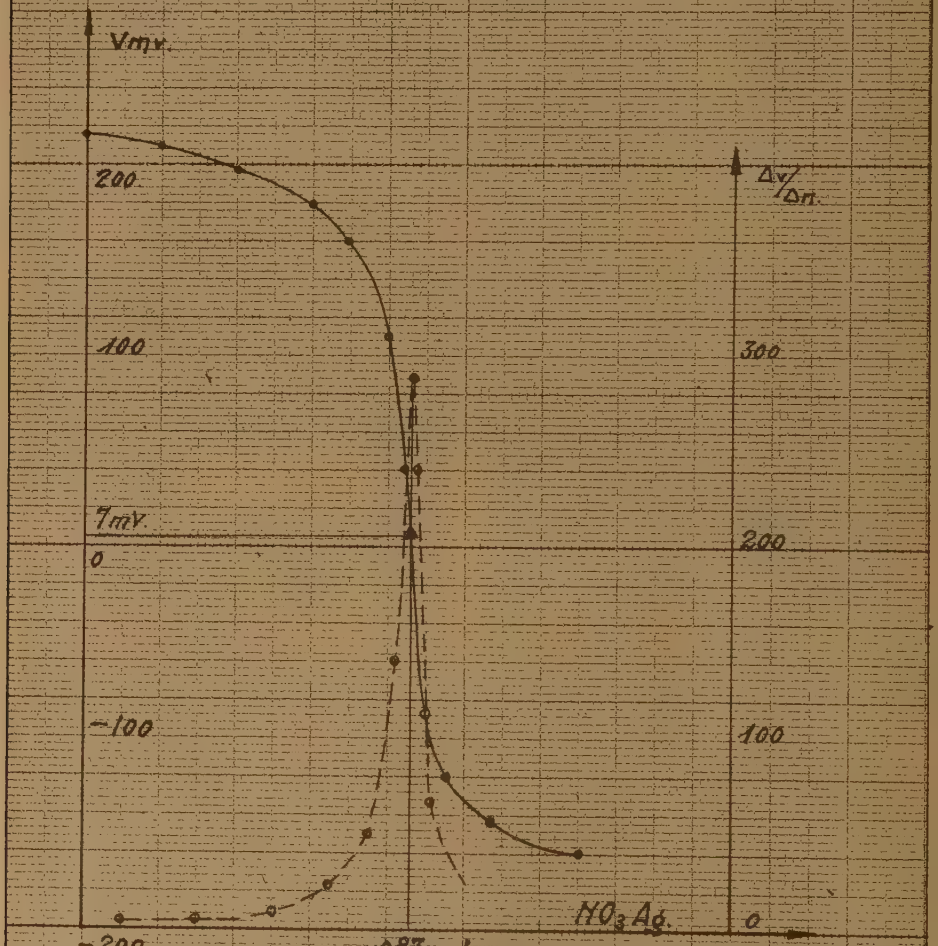


PLANCHE 2.

DOSAGE D'UNE SOLUTION DE CN^- $0,91 \times 10^{-6}$ N.

1cc de solution dilué dans 50cc. (I) soit 0,008 γ/cc de CN^-

1cc " " " " 40cc (II) = 0,01 γ/cc de CN^-

SOLUTION TITRANTE NO^3Ag $0,1025 \times 10^{-4}$ N

PH. = 10,5.

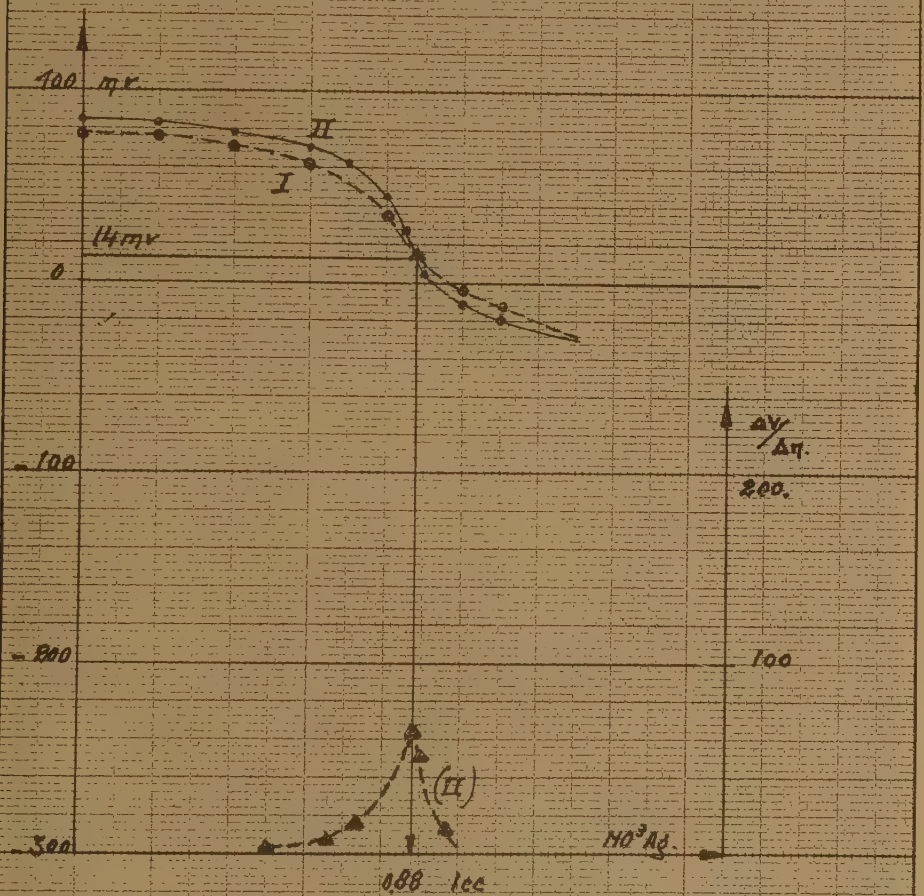


PLANCHE. 3.

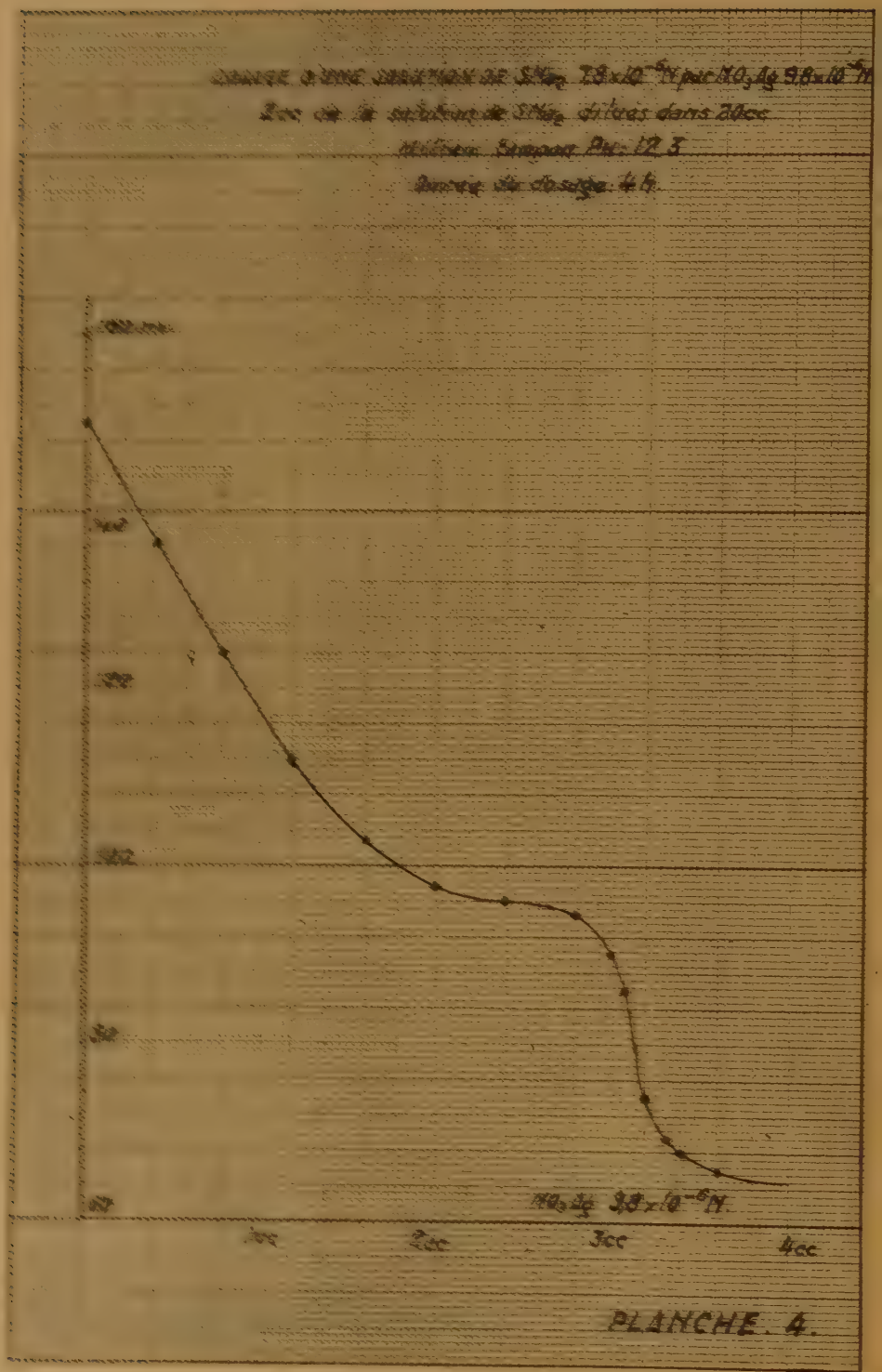


PLANCHE 4.

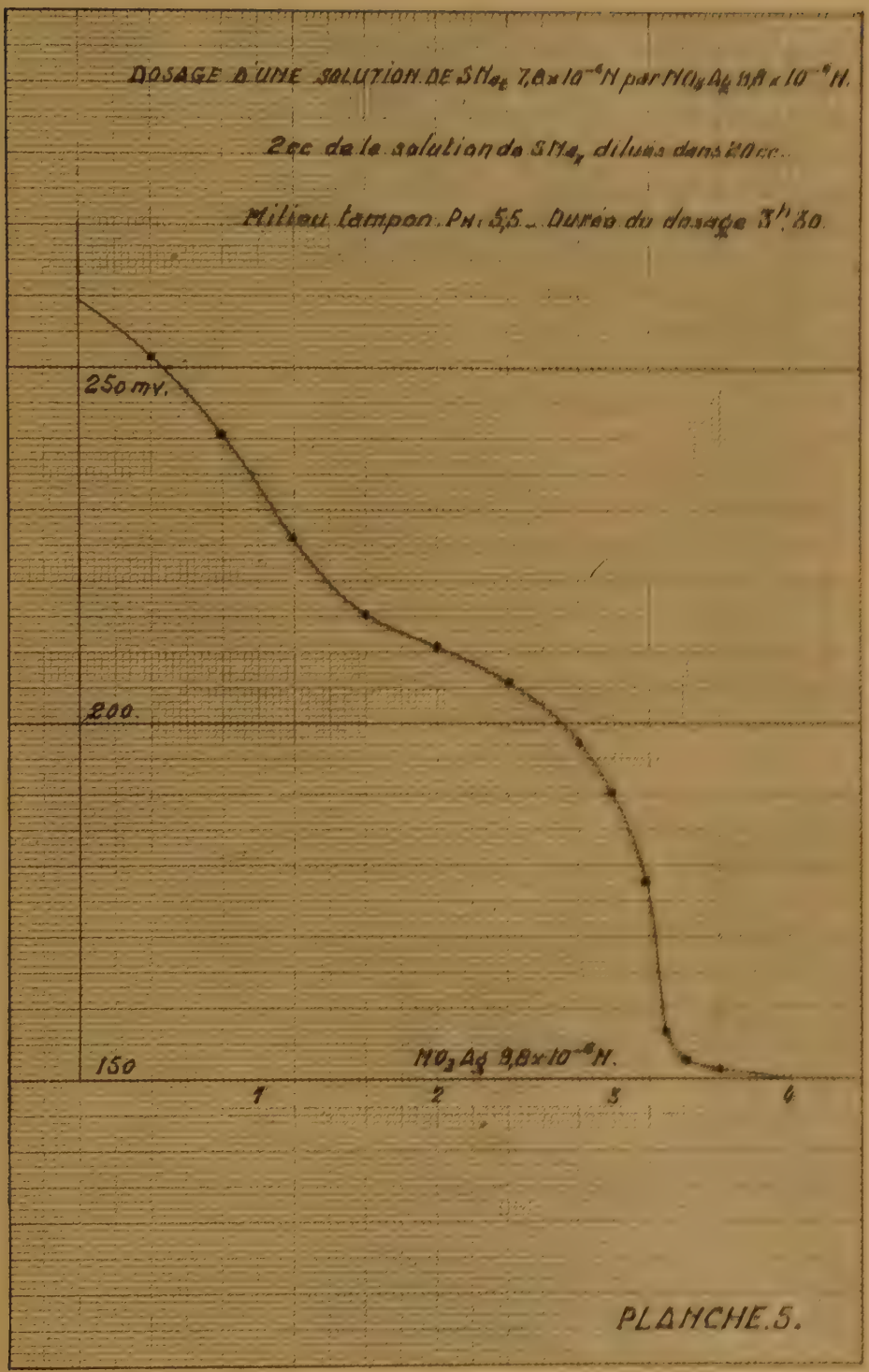

DOSAGE D'UNE SOLUTION DE SH_{2e} $7,8 \times 10^{-6}$ N par NO_3Ag $9,8 \times 10^{-6}$ N.
2cc de la solution de SH_2 dilués dans 20 cc.
Milieu tampon. PH: 5,5. Durée du dosage 3h 30.
250 mV.
200.
150
NO_3Ag $9,8 \times 10^{-6}$ N.
1
2
3
4

PLANCHE 5.

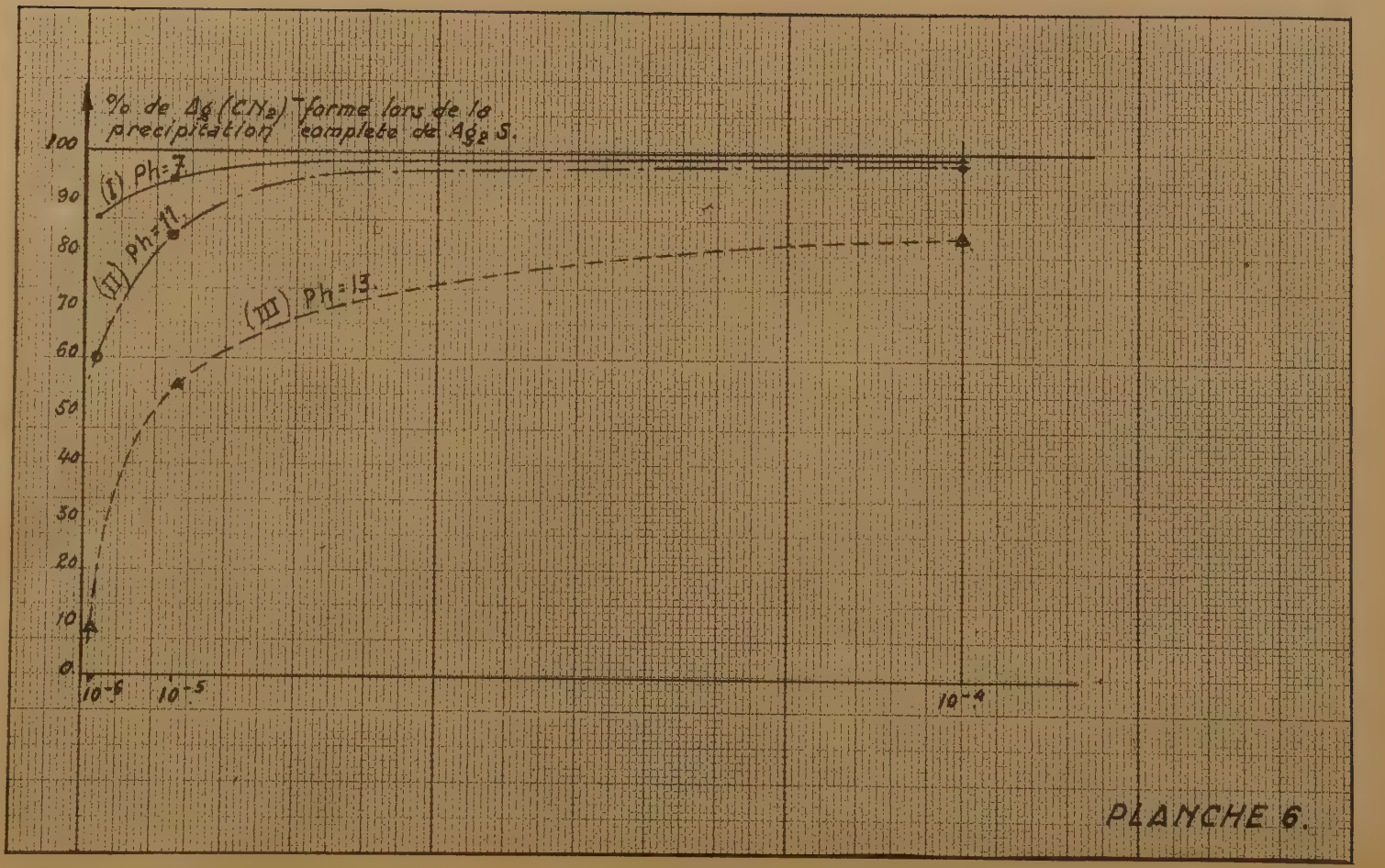

% de $Ag(CH_3)$ formé lors de la précipitation complète de Ag_2S.
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
(I) Ph=7
(II) Ph=11
(III) Ph=13
10^{-6}
10^{-5}
10^{-4}

PLANCHE 6.

DOSAGE D'UNE SOLUTION DE CNK SEULE (II) ET EN PRESENCE DE SH_2^2 (I) Impurete milieu tampon. P.H. 13.

SOLUTION TITRANTE NO^3Ag 0,0000989 N.

25cc de solution à doser.

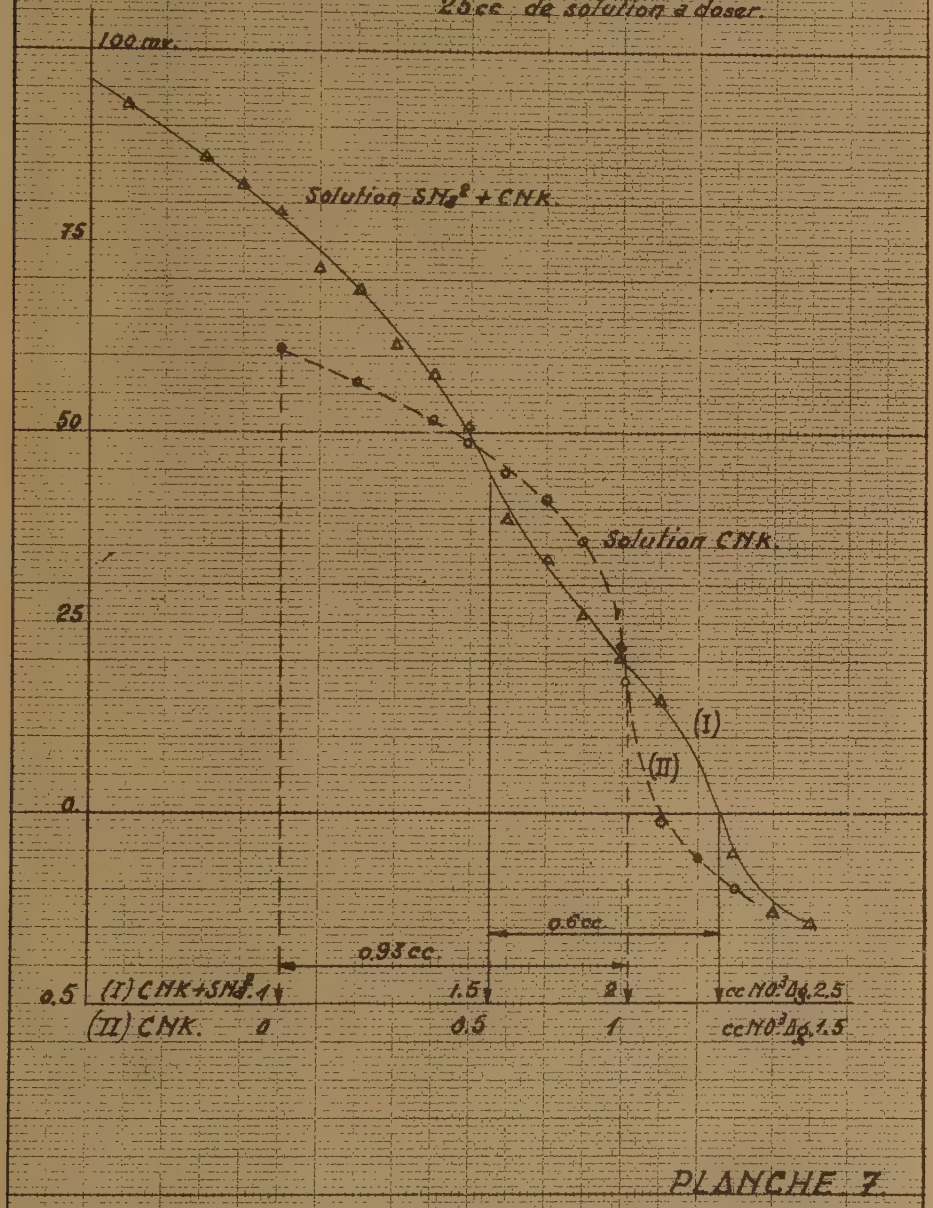


PLANCHE 7

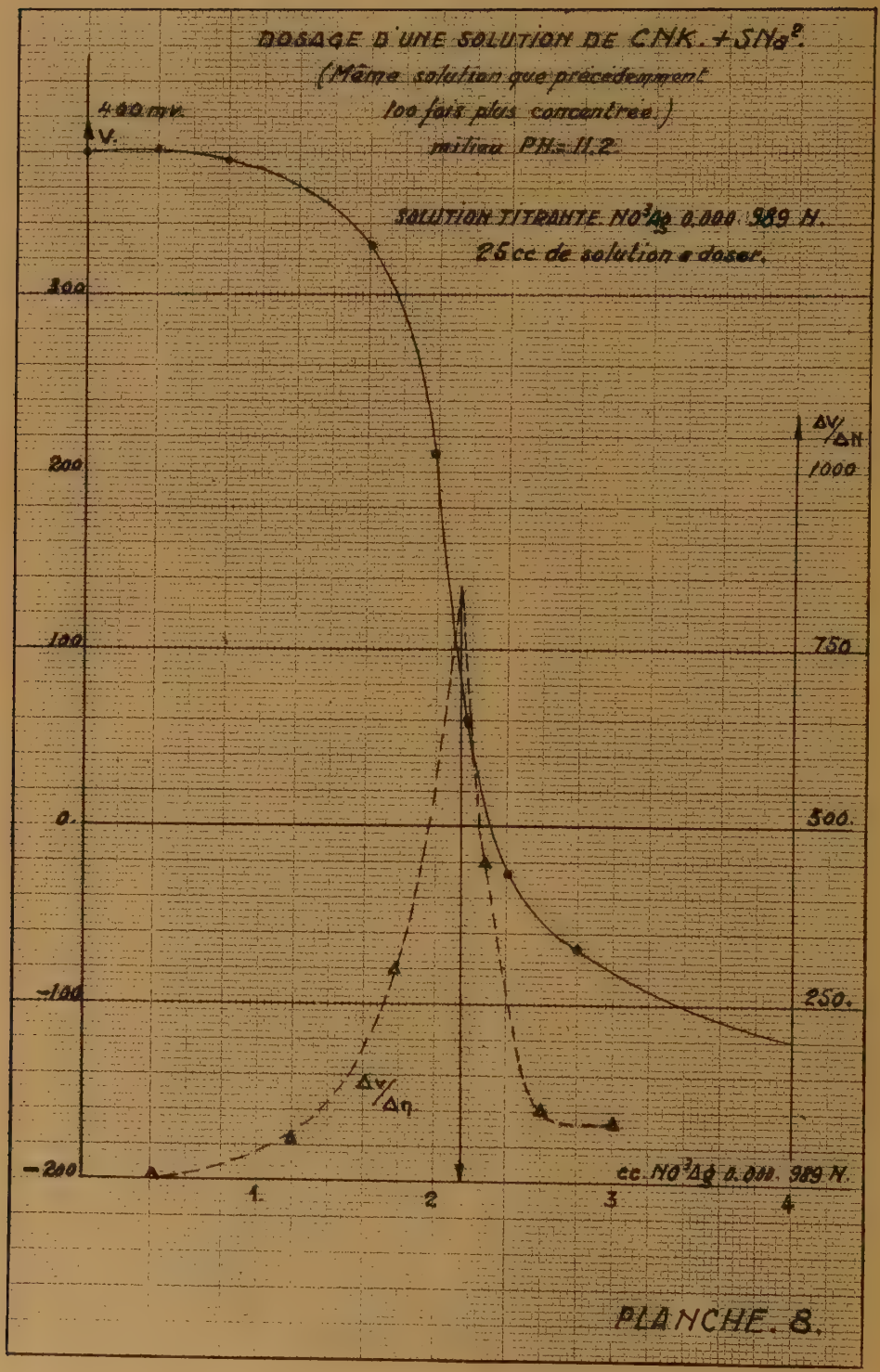
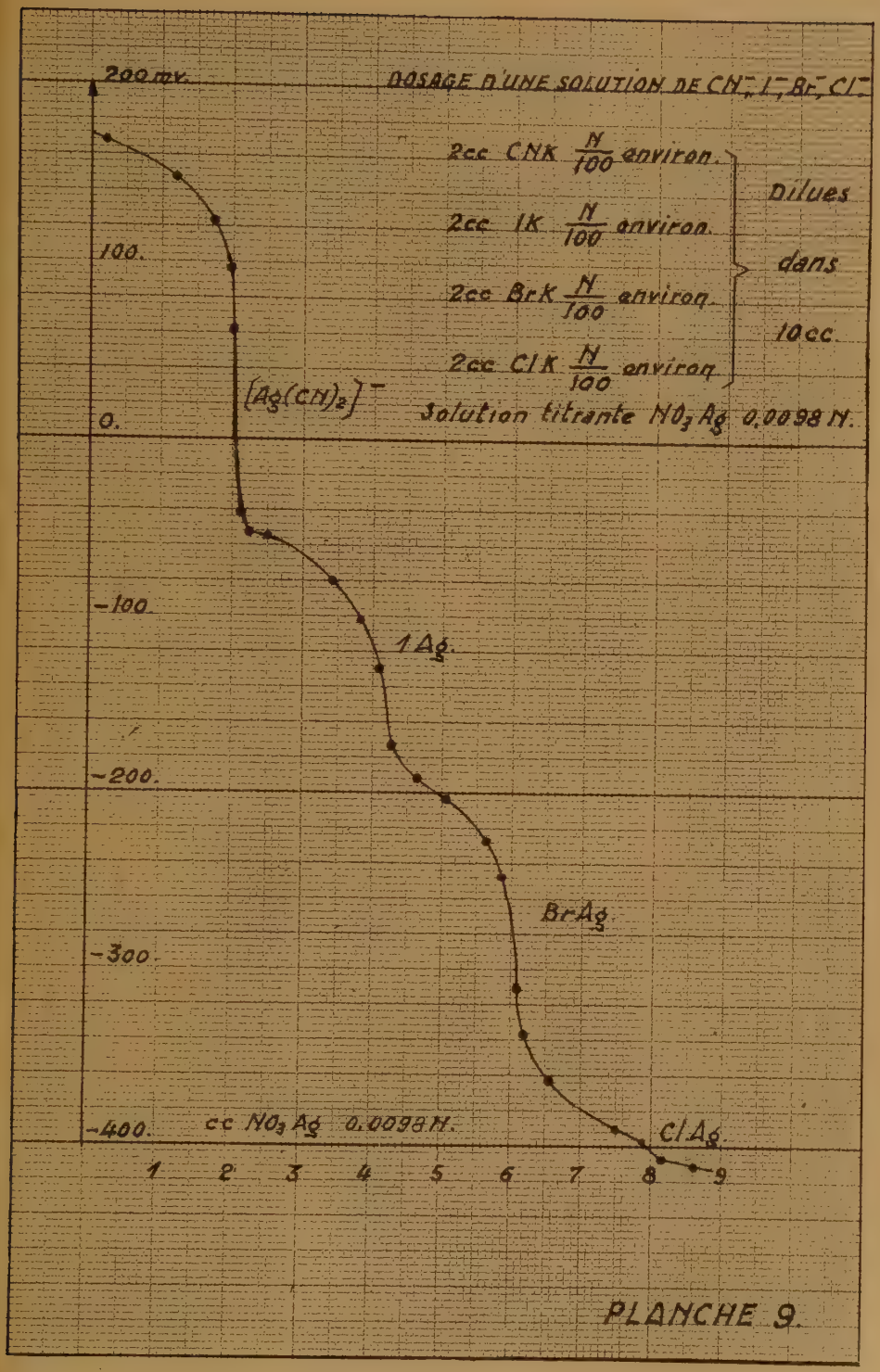

DOSAGE D'UNE SOLUTION DE CNK. + SNa².
(Même solution que précédemment
100 fois plus concentrée.)
milieu PH = 11.2
SOLUTION TITRANTE NO³Ag 0.000 989 N.
25 cc de solution à doser.
400 mv.
V.
300
200
100
0.
-100
-200
ΔV/ΔN
1000
750
500.
250.
ΔV/Δn
1.
2
3
4
cc. NO³Ag 0.000 989 N.

PLANCHE. 8.


200 mv.
DOSAGE D'UNE SOLUTION DE CN⁻, I⁻, Br⁻, Cl⁻
2cc CNK N/100 environ.
2cc IK N/100 environ.
2cc BrK N/100 environ.
2cc ClK N/100 environ.
Dilues dans 10cc.
Solution titrante NO₃Ag 0.0098 N.
100.
0.
[Ag(CN)₂]⁻
-100.
1 Ag.
-200.
BrAg
-300.
-400.
cc NO₃Ag 0.0098 N.
ClAg.
1 2 3 4 5 6 7 8 9
PLANCHE 9.

DOSAGE D'UNE SOLUTION DE CN^-, I^-, Br^-, Cl^-

2cc CNK. N/1000
2cc IK. N/1000
2cc BrK. N/1000.
2cc ClK. N/1000.
} Dilués dans 10cc d'eau

(PH. 11.)

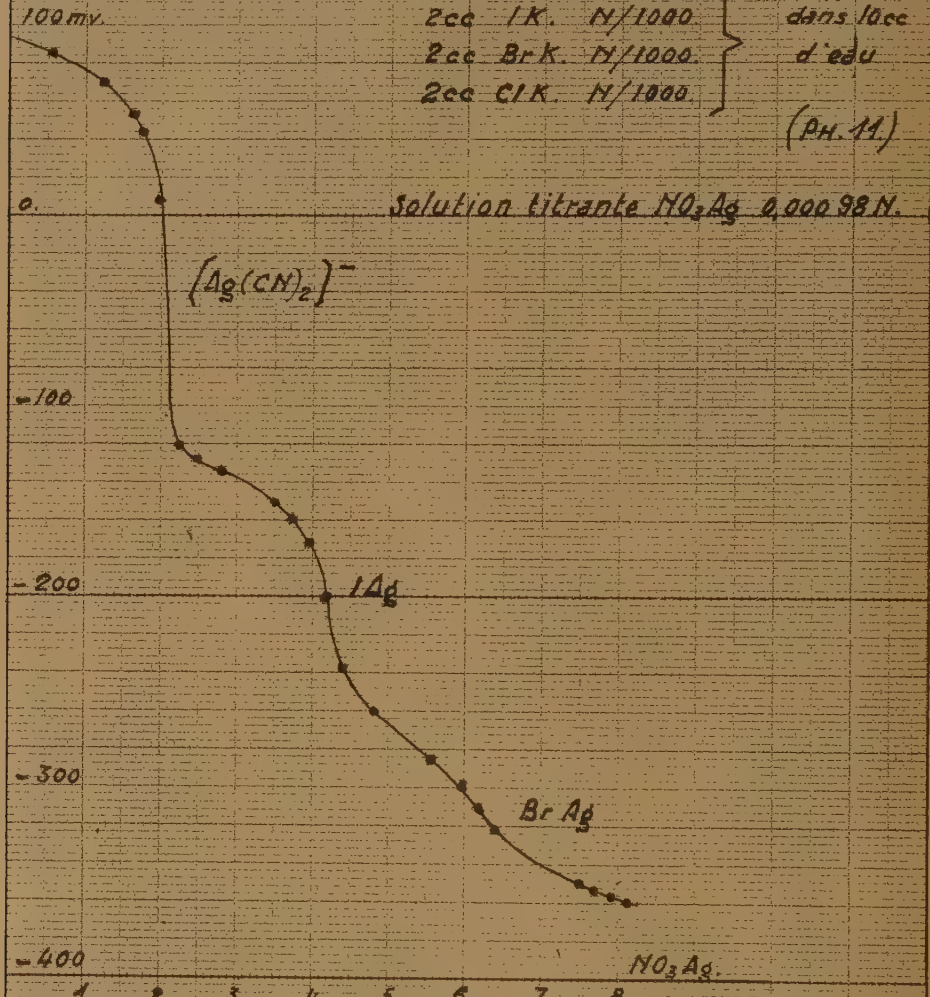


PLANCHE. 10.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

MICRODOSAGE POTENTIOMÉTRIQUE DES TRACES DE CN^- EN SOLUTION

I. — Principes généraux 9
II. — Bibliographie 12
III. — Etude théorique 14
IV. — Mode opératoire 21
V. — Effets des ions étrangers 27

DEUXIÈME PARTIE

APPLICATION A LA DÉTERMINATION DU TITRE EN CN^- D'UNE ATMOSPHÈRE

I. — Principe 38
II. — Etude de la neutralisation de NO_3Ag par CN^- 40
III. — Cellule de dosage 44
IV. — Amplificateur électronique 52
V. — Résultats 61
Bibliographie, Références citées 64

PLANCHES

1. — Dosage d'une solution de CN^- $0{,}91 \times 10^{-5}$ N.
2. — Dosage d'une solution de CN^- $0{,}91 \times 10^{-6}$ N.
3. — Dosage d'une solution de CN^- $0{,}91 \times 10^{-6}$ N.
4. — Dosage d'une solution de SNa_2 $7{,}8 \times 10^{-6}$ N.
5. — Dosage d'une solution de SNa_2 $7{,}8 \times 10^{-6}$ N.
6. — % de $Ag(CN_2)^-$ formé lors de la précipitation complète de Ag_2S.
7. — Dosage d'une solution de CNK seule (II) et en présence de SNa_2 (I).
8. — Dosage d'une solution de CNK + SNa_2.
9. — Dosage d'une solution de CN^-, I^-, Br^-, Cl^-.
10. — Dosage d'une solution de CN^-, I^-, Br^-, Cl^-.

Deuxième Thèse :

Proposition donnée par la Faculté

L'ÉMISSION D'IONS POSITIFS PAR LES MÉTAUX DANS LE VIDE ET DANS LES GAZ

VU ET APPROUVÉ :

Marseille, le 5 juin 1954.

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

P. CHOUX.

ET PERMIS D'IMPRIMER :

Marseille, le 9 juin 1954.

Le Recteur d'Académie :

J. BLACHE.

IMPRIMERIE LOUIS JEAN - GAP (H.-A.)
Dépôt légal N° 72 1955